



Lehrbuch

der

# gewerblichen Chemie

für den Unterricht

an

**gewerblichen Fortbildungsschulen, Real- und Gewerbeschulen, technischen Lehranstalten, Realgymnasien**

sowie

**für den Selbstunterricht**

von

**Dr. Franz Xaver Schmidt,**
Vorstand der gewerblichen Fortbildungsschule in Ehingen a. d. Donau.

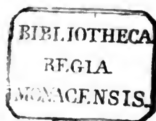
**Erster Theil.**

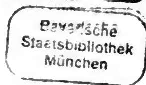
## Unorganische Chemie.

Mit 124 in den Text eingedruckten Holzschnitten.

---

**Erlangen.**
Verlag von Ferdinand Enke.
1864.




*Schnellpressendruck von C. H. Kunstmann in Erlangen.*

# Vorwort.

Das vorliegende Unterrichtsbuch, hervorgegangen aus einer vieljährigen Thätigkeit auf dem Felde der gewerblichen Chemie und des gewerblichen Unterrichts, übergebe ich hiemit den Lehrern und Schülern gewerblicher Unterrichtsanstalten.

Zunächst für solche Anstalten bestimmt, soll es jenen ein Hilfsmittel sein, die Schüler mit den für ihre gewerbliche Ausbildung nöthigen chemischen Kenntnissen auszurüsten; diese aber soll es zu weiterem Streben anregen und für das häusliche Studium aufmuntern.

Der vorliegende erste Theil, bei dessen Bearbeitung die Werke ausgezeichneter Männer der Wissenschaft (v. Fehling, Strecker, v. Gorup-Besanez, Graham-Otto, Muspratt, Knapp, Bolley, Schubarth, Wagner) zweckdienlich benützt und den besten gewerblich-chemischen Zeitschriften Brauchbares entnommen wurde, umfasst in gedrängter Kürze das Gebiet der unorganischen Chemie, welcher in thunlichster Bälde der zweite Theil, die organische Chemie umfassend, folgen wird.

Möge nun dieses Buch, für das ich um eine freundliche Aufnahme bitte und das ich einer nachsichtsvollen Beurtheilung empfehle, seinen Weg durch's Leben antreten; möge es Eingang finden in die Lehrzimmer

unserer gewerblichen Unterrichtsanstalten, beitragen zur gewerblichen Ausbildung unserer Jugend, und den Nutzen schaffen, den der Unterzeichnete unausgesetzt im Auge hatte.

Ehingen a. d. Donau im Juni 1864.

**Schmidt.**

# Alphabetisches Inhaltsverzeichniss.

## C.

## L.



## M.

Q.



R.



S.

**T.**



**U.**

# Einleitung.

Die Chemie, in deren Gebiet wir eintreten wollen, ist eine Wissenschaft, die Einsicht gewährt in die Wunder der Schöpfung, welche uns unmittelbar umgeben, die beiträgt zu höherer geistiger Ausbildung, und segensreichen Einfluss ausübt auf die Gewerbe. Einfluss der Chemie auf die Gewerbe.

Sie ist es, welche die materiellen Interessen der Menschen fördert, sie ist die Quelle, aus der die Gewerbe unübersehbare Vortheile gezogen, zahllose Verbesserungen errungen; sie ist es, welche zu dem ausserordentlichen Aufschwung der Gewerbe wesentlich beigetragen hat.

Wenn man die in der Natur vorkommenden Körper mit einander in innige Berührung bringt, so wirken sie fast immer auf einander ein und erlangen dadurch, entweder vorübergehend oder bleibend, Eigenschaften, die sie vor ihrer gegenseitigen Einwirkung nicht besassen. Erfährt ein Körper, in Folge der Einwirkung eines anderen, eine gänzliche Umwandlung, so dass ein neuer Körper entsteht, der bleibend Eigenschaften besitzt, welche von denen der ursprünglich vorhandenen Körper vollkommen verschieden sind, so haben wir eine chemische Erscheinung. Begriff einer chemischen Erscheinung.

Reibt man Kupferfeile mit gepulvertem Schwefel innig zusammen, so erhalten wir ein Pulver, welches oberflächlich betrachtet, weder die äusseren Eigenschaften des Kupfers, noch jene des Schwefels zeigt. Betrachten wir aber dieses Pulver mit bewaffnetem Auge, so werden wir die einzelnen Schwefel- und Kupfertheilchen recht gut von einander unterscheiden können. Uebergiesst man dieses Gemenge mit Wasser, so werden wir sehen, dass der leichtere Schwefel sich in dem Wasser vertheilt und von dem auf dem Boden des Gefässes sich ansammelnden schwereren Kupfer durch Abgiessen leicht getrennt werden kann. Schwefel und Kupfer haben sich hierbei nicht verändert. Mechanisches Gemenge.

Wird aber dieses Gemenge von Schwefel und Kupfer gelinde erhitzt, so zeigt sich plötzlich eine glänzende Feuererscheinung; es bildet sich eine schwarze, gleichartige Masse, die durch ein Vergrösserungsglas betrachtet, keine Schwefel- und Kupfertheilchen erkennen lässt, und durch Behandlung mit Wasser nicht mehr in ihre Bestandtheile getrennt werden kann. Durch die Einwirkung dieser beiden Körper beim Erhitzen, ist ein neuer Körper entstanden, welcher nun ganz an- Chemische Verbindung.

dere Eigenschaften besitzt als Kupfer und Schwefel; eine chemische Verbindung.

Ein weiteres Beispiel einer chemischen Erscheinung bietet uns das Rosten des Eisens an feuchter Luft. Das Eisen verbindet sich hierbei mit einem Bestandtheil der Luft, den wir später kennen lernen werden, und mit dem in Dampfform stets in ihr befindlichen Wasser; das Eisen hat eine vollständige Veränderung aller seiner Eigenschaften erlitten, es hat sich ein neuer Körper gebildet, den wir Rost nennen.

Chemie.

Die Chemie ist demnach eine Wissenschaft, welche sich mit den Erscheinungen beschäftigt, bei denen die Substanz der Körper eine Veränderung erleidet.

Reine und angewandte Chemie.

Die Chemie führt den Namen reine, allgemeine oder theoretische Chemie, wenn sie, ohne Rücksicht auf irgend eine Anwendung, das ganze chemische Wissen umfasst; sie wird aber zur angewandten Chemie, so bald sie sich mit der Anwendung der chemischen Lehren auf die verschiedenen Künste und Gewerbe befasst.

Gewerbliche Chemie.

Die gewerbliche Chemie zieht daher in den Kreis ihrer Betrachtungen alle in dem Gesammtgebiet der Gewerbe vorkommenden chemischen Vorgänge und erklärt sie mit Hilfe der reinen Chemie. Der Gewerbetreibende soll nicht blos an der Hand alter oft trügerischer Meisterregeln einsehen, warum eine Arbeit misslang, sondern er soll an der Hand der gewerblichen Chemie erkennen, warum sie misslingen musste; sie soll ihm die Mittel bieten, künftig die Ursachen des Misslingens zu beseitigen, aber auch zugleich die Ueberzeugung verschaffen, dass die gewerbliche Chemie nicht blos eine nützliche Wissenschaft, sondern auch eine zum richtigen Betriebe der verschiedenen Gewerbe durchaus nothwendige ist. Sie wird sich desshalb beschäftigen mit der Gewinnung, den Eigenschaften, der Beurtheilung und Behandlung der in der Natur vorkommenden und in den Werkstätten zu verarbeitenden Stoffe, sie wird uns Einsicht verschaffen in die Darstellung und Verarbeitung der für das praktische Leben erforderlichen chemischen Produkte.

Unorganische und organische Chemie.

So wie man alle Körper in unorganische und organische eintheilt, so macht man auch eine Trennung in unorganische und organische Chemie. Die unorganische Chemie beschäftigt sich mit den im sogenannten Mineralreiche vorkommenden Körpern, während in dem Gebiet der organischen Chemie jene Körper betrachtet werden, welche in Pflanzen und Thieren fertig gebildet sich vorfinden, oder aus diesen dargestellt werden können.

Die erste Aufgabe, welche die Chemie zu lösen hat, ist: bei allen unseren Sinnen sich darbietenden Körpern nachzuweisen, ob sie in verschiedene ungleichartige Stoffe getrennt werden können, oder nicht?

Einfache und zusammengesetzte Körper.

Bei der Lösung dieser Aufgabe hat sich gezeigt, dass aus der Mehrzahl der Körper Stoffe abgeschieden werden können, die sowohl unter sich als von den ursprünglichen Körpern ganz verschiedene Eigenschaften besitzen. Solche zerlegbare Körper nennt man zusammengesetzte Körper und die daraus abgeschiedenen Stoffe, ihre Bestandtheile.

Wir stossen aber bei diesen Versuchen auch auf andere Körper, die wir mit allen Hilfsmitteln bis jetzt in keine weiteren Bestandtheile zerlegen können. Die Chemiker nennen solche Stoffe unzerlegte Stoffe, einfache Stoffe, Grundstoffe, Elemente.

Erhitzt man z. B. eine kleine Probe sogenannten rothen Präcipitat, welcher unter diesem Namen als ein ziegelrothes Pulver in den

Apotheken zu haben ist, in einer kleinen Glasretorte, so wird das rothe Pulver braun, schwarz und verschwindet endlich ganz, während sich in einem untergestellten Schälchen Quecksilberkügelchen ansammeln. Der rothe Körper ist also ein zusammengesetzter, und das Quecksilber ein Bestandtheil desselben, welches mit einem anderen Bestandtheil, den wir später kennen lernen werden, chemisch verbunden war.

Alle Versuche das Quecksilber in weitere Bestandtheile zu zerlegen, sind bis jetzt noch nicht gelungen, und wir nehmen desshalb an, dass das Quecksilber ein einfacher Stoff, ein Element sei.

Die Zahl der gegenwärtig für einfach gehaltenen Stoffe beträgt 64, deren Namen weiter unten folgen.

Wir haben an dem angeführten Beispiele gesehen, dass sich die zusammengesetzten Körper in einfache Stoffe zerlegen lassen, und dass aus der Vereinigung der einfachen Stoffe die zusammengesetzten Körper entstehen.

Die Chemie zeigt uns also, wie ungleichartige Stoffe zu gleichartigen Ganzen verbunden und wie aus gleichartigen Ganzen ungleichartige Stoffe geschieden werden können. Man bezeichnet desshalb die Chemie sehr treffend und verständlich als die Lehre von der Zusammensetzung der Körper, d. h. wie sie zusammengesetzt sind und wie sie zusammengesetzt werden.

Chemische Verwandtschaft oder Affinität.

Alle chemischen Verbindungen und Zersetzungen entstehen durch die Wirkung einer eigenthümlichen Kraft, die ihre Wirkung auf verschiedene Art äussert, wenn chemisch verschiedene Körper in innige Berührung miteinander kommen. Diese Kraft, welche durch ihre Wirkungsäusserung ungleichartige Körper zu gleichartigen Ganzen verbindet und aus gleichartigen Ganzen ungleichartige Stoffe abscheidet, nennt man chemische Verwandtschaft oder Affinität.

Verbindungsordnungen.

Wenn sich zwei einfache Körper mit einander vereinigen, so heisst man die daraus entstandene Verbindung eine Verbindung erster Ordnung; z. B. der Zinnober. Vereinigen sich zwei Verbindungen erster Ordnung mit einander, so entsteht eine Verbindung zweiter Ordnung. Eine solche Verbindung ist z. B. die Kreide. Aus der Vereinigung zweier Verbindungen zweiter Ordnung entsteht eine Verbindung dritter Ordnung. Hieher gehört z. B. der Alaun.

Unveränderliche Gewichtsverhältnisse.

Wenn einfache Körper unter dem Einflusse der Affinität sich zu neuen zusammengesetzten Körpern vereinigen, so erfolgt dies stets nach bestimmten, unveränderlichen Gewichtsmengen ihrer Bestandtheile. Es verbindet sich z. B. stets 1 Gewichtstheil Wasserstoff mit 8 Gewichtstheilen Sauerstoff zu 9 Gewichtstheilen Wasser, oder was dasselbe ist, 11,11 Wasserstoff mit 88,89 Sauerstoff zu 100,00 Gewichtstheilen Wasser.

So wie die Körper sich stets in unveränderlichen Gewichtsverhältnissen verbinden, so erfolgt auch die Zerlegung chemischer Verbindungen stets in unveränderlichen Gewichtsverhältnissen. Es werden daher, wenn aus einer Verbindung Sauerstoff abgeschieden, und dieser durch Wasserstoff ersetzt wird, für 8 Gewichtstheile Sauerstoff stets 1 Gewichtstheil Wasserstoff eintreten, oder wenn Wasserstoff abgeschieden wird und Sauerstoff an seine Stelle tritt, so werden unabänderlich für 1 Gewichtstheil Wasserstoff 8 Gewichtstheile Sauerstoff aufgenommen.

Mischungsgewichte oder Aequivalente.

Wir haben gesehen, dass 1 Gewichtstheil Wasserstoff sich stets mit 8 Gewichtstheilen Sauerstoff vereinigt. Wenn man nun den Wasserstoff als Einheit annimmt und vergleicht, welche Gewichtsmengen der übrigen einfachen Stoffe sich mit Wasserstoff als Einheit vereinigen,

so erhält man Zahlen, die man Mischungsgewichte oder Aequivalente nennt. Diese Zahlen zeigen das Verhältniss an, in welchem sich die Körper miteinander verbinden und in welchem ein Körper durch einen anderen ersetzt oder vertreten werden kann.

Gesetz der vielfachen Proportionen.

Die einfachen Stoffe vereinigen sich nicht nur nach dem einfachen Verhältnisse ihrer Aequivalente, sondern auch nach Vielfachen (Multipeln) derselben, und stehen die Gewichtsmengen eines Körpers, die sich mit ein und derselben Gewichtsmenge eines anderen Körpers vereinigen, in einem sehr einfachen Verhältnisse, wie wir dies an den fünf verschiedenen Verbindungen des Stickstoffs mit dem Sauerstoff anschaulich machen wollen.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 14 Gwthl. | Stickstoff | verb. sich mit | 8 Gwthl. | Sauerstoff | = | 14 : 8 . . . 1 |
| 14 | „ | „ | 16 | „ | = | 14 : 8 × 2 |
| 14 | „ | „ | 24 | „ | = | 14 : 8 × 3 |
| 14 | „ | „ | 32 | „ | = | 14 : 8 × 4 |
| 14 | „ | „ | 40 | „ | = | 14 : 8 × 5 |

Dieses Gesetz, welches die Verhältnisse feststellt, nach welchen sich zwei einfache Stoffe miteinander vereinigen können, nennt man das Gesetz der vielfachen Proportionen.

Aequivalente zusammengesetzter Körper.

Wie die einfachen Stoffe sich stets nach unveränderlichen Gewichtsverhältnissen zu zusammengesetzten Körpern vereinigen, so bilden auch zusammengesetzte Körper mit zusammengesetzten, Verbindungen nach unveränderlichen Gewichtsmengen, nach Aequivalenten. Das Aequivalent eines zusammengesetzten Körpers findet man dadurch, dass man die Aequivalente seiner Bestandtheile zusammenzählt; denn das Aequivalent eines zusammengesetzten Körpers ist gleich der Summe der Aequivalente seiner Bestandtheile. Wir wissen z. B., dass das Wasser aus 1 Gewichtstheil Wasserstoff und 8 Gewichtstheilen Sauerstoff zusammengesetzt ist; 8 + 1 = 9. Die Zahl 9 ist also das Aequivalent des Wassers, d. h. das Gewichtsverhältniss, in welchem sich das Wasser mit anderen zusammengesetzten Körpern vereinigt.

Chemische Zeichen.

Jeden einfachen Stoff bezeichnet man durch einen bestimmten Buchstaben und wählt hiezu den Anfangsbuchstaben seines lateinischen Namens; so bezeichnet man z. B. den Sauerstoff durch O von Oxygenium, den Wasserstoff durch H von Hydrogenium, den Stickstoff durch N von Nitrogenium u. s. w. Da jedoch mehrere einfache Stoffe mit dem gleichen Buchstaben anfangen, so bezeichnet man diese, um sie von jenen zu unterscheiden dadurch, dass man noch einen zweiten kleinen Buchstaben beisetzt; z. B. Quecksilber durch Hg von Hydrargyrum; Natrium durch Na von Natrium u. s. w.

Werth dieser Zeichen.

Die chemischen Zeichen haben einen doppelten Werth, denn sie bezeichnen nicht blos den betreffenden Körper, sondern sie bedeuten auch zugleich diejenige Gewichtsmenge (Aequivalent), nach welcher er mit anderen einfachen Stoffen Verbindungen eingeht. So bedeutet z. B. O Sauerstoff, H Wasserstoff, aber auch zugleich 8 Gewichtstheile Sauerstoff und 1 Gewichtstheil Wasserstoff. Wir bezeichnen das Wasser durch HO, weil wir wissen, dass das Wasser aus 8 Gewichtstheilen Sauerstoff = O und aus 1 Gewichtstheil Wasserstoff = H zusammengesetzt ist, und setzen für die doppelte Menge 2HO, für die dreifache 3HO u. s. w.

Verbindet sich ein einfacher Stoff mit einem anderen in mehreren Verhältnissen, so setzt man dem chemischen Zeichen, das blos ein Aequivalent des betreffenden Körpers ausdrückt, zur Rechten Zahlen bei,

wenn mehr als ein Aequivalent bezeichnet werden soll. Wir bezeichnen daher die bereits oben angeführten Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff durch NO, $NO_2$, $NO_3$, $NO_4$, $NO_5$.

Chemische Formeln.

Soll eine chemische Verbindung bezeichnet werden, so stellt man die Buchstaben zusammen und nennt eine solche Zusammenstellung chemischer Zeichen eine chemische Formel.

Bildung chemischer Formeln.

Verbindungen eines einfachen Körpers mit einem anderen einfachen, also Verbindungen erster Ordnung, werden durch unmittelbare Zusammenstellung der chemischen Zeichen bezeichnet; z. B. HO, HCl, CO u. s. w.

Die Verbindungen zweiter Ordnung werden so bezeichnet, dass die chemischen Formeln durch Kommata oder durch ein + Zeichen miteinander verbunden werden; z. B. $SO_3$, HO = $SO_3$ + HO. Bei der Bezeichnung $SO_3$, 3HO = $SO_3$ + 3HO bezieht sich die der Formel vorgesetzte Zahl, also in diesem Fall die Zahl 3, nur auf die durch das Komma oder das + Zeichen getrennte Verbindung, während dieselbe, wenn sie vor einer Formel steht, die durch Klammern eingeschlossen ist, alle Zeichen derselben multiplicirt; z. B. 2($SO_3$, HO) = 2($SO_3$ + HO); 2(KO, $2SO_3$) u. s. w.

Verbindungen dritter Ordnung werden auf die Weise bezeichnet, dass man die Verbindungen der einzelnen Ordnungen durch Klammern vereinigt oder durch ein + Zeichen verbindet; z. B. (KO, $SO_3$) + ($Al_2O_3$, $3SO_3$) + 24HO = KO, $SO_3$ + $Al_2O_3$, $3SO_3$ + 24HO.

Formelgleichungen u. Schemata.

Die chemischen Formeln geben uns ein Mittel an die Hand, chemische Processe mit Leichtigkeit zu übersehen, indem wir auf die einfachste Weise alle chemischen Vorgänge der Zersetzung und Bildung von Verbindungen in sogenannten Formelgleichungen ausdrücken oder uns durch Schemata anschaulich machen. In dem Folgenden sollen beide Anschauungsweisen Berücksichtigung finden.

Chemische Nomenclatur.

Nachstehende Tabelle enthält die Namen, chemischen Zeichen und Aequivalente der bis jetzt bekannten 64 einfachen Stoffe.

| | | |
|---|---|---|
| Sauerstoff | O | 8 |
| Wasserstoff | H | 1 |
| Stickstoff | N | 14 |
| Schwefel | S | 16 |
| Selen | Se | 39,5 |
| Tellur | Te | 64,5 |
| Chlor | Cl | 35,5 |
| Brom | Br | 80 |
| Jod | J | 127 |
| Fluor | Fl | 19 |
| Phosphor | P | 31 |
| Arsen | As | 75 |
| Bor | Bo | 11 |
| Kiesel | Si | 14 |
| Kohlenstoff | C | 6 |
| Kalium | K | 39 |
| Natrium | Na | 23 |
| Lithium | Li | 7 |
| Rubidium | Rb | 85,3 |
| Cäsium | Cs | 123,4 |
| Thallium | Tl | ? |
| Barium | Ba | 68,6 |

| | | |
|---|---|---|
| Strontium | Sr | 43,9 |
| Calcium | Ca | 20 |
| Magnesium | Mg | 12 |
| Aluminium | Al | 13,6 |
| Glycium | Gl | 7 |
| Zirkonium | Z | 33,5 |
| Thorium | Th | 59,5 |
| Yttrium | Y | 34 |
| Erbium | Er | ? |
| Terbium | Tr | ? |
| Cerium | Ce | 46 |
| Lanthan | La | 46 |
| Didym | D | 48 |
| Mangan | Mn | 27 |
| Eisen | Fe | 28 |
| Chrom | Cr | 26,2 |
| Kobalt | Co | 30 |
| Nickel | Ni | 29 |
| Zink | Zn | 32,5 |
| Kadmium | Cd | 56 |
| Kupfer | Cu | 31,7 |
| Blei | Pb | 103,5 |
| Zinn | Sn | 59 |
| Titan | Ti | 25 |
| Tantal | Ta | 68,8 |
| Niobium | Nb | 48,9 |
| Dian | Di | ? |
| Wismuth | Bi | 208 |
| Antimon | Sb | 120,3 |
| Uran | U | 60 |
| Wolfram | W | 92 |
| Molybdän | Mo | 46 |
| Vanadin | Va | 68,5 |
| Quecksilber | Hg | 100 |
| Silber | Ag | 108 |
| Gold | Au | 196 |
| Platin | Pt | 99 |
| Iridium | Ir | 98,6 |
| Palladium | Pd | 53 |
| Rhodium | Rh | 52 |
| Ruthenium | Ru | 52 |
| Osmium | Os | 100 |

Metalloide u. Metalle.

Die einfachen Stoffe werden in zwei grosse Gruppen eingetheilt, in Metalloide und Metalle. Zu den Metalloiden gehören von den in obiger Tabelle aufgeführten einfachen Stoffen die fünfzehn ersten Körper, alle übrigen zu den Metallen.

Sauerstoffverbindungen.

Von allen einfachen Stoffen ist der Sauerstoff derjenige Körper, welcher mit den anderen einfachen Stoffen eine sehr grosse Zahl von Verbindungen eingeht. Man unterscheidet unter den Verbindungen des Sauerstoffs saure Oxyde oder Säuren, basische Oxyde oder Basen und Salze.

Säuren.

Unter Säuren (Sauerstoffsäuren) versteht man jene Oxyde, welche die Eigenschaft besitzen, sich mit den basischen Oxyden oder Basen,

zu jener Klasse von Verbindungen zu vereinigen, die wir Salze nennen.

Wenn die Säuren in Wasser löslich sind, so besitzen sie mehr oder weniger einen sauren Geschmack und verändern viele organische Farbstoffe. Eine Lösung von Lackmus, welche eine violett-blaue Farbe hat, wird auf Zusatz einer Säure hellroth gefärbt.

Basen.

Die basischen Oxyde oder Basen schmecken im aufgelösten Zustande häufig laugenhaft, vereinigen sich mit den Säuren zu Salzen und besitzen die Eigenschaft, die durch Säuren geröthete Lackmuslösung wieder blau zu färben. Die gelbe weingeistige Lösung der Curcuma wird von ihnen gebräunt, von Säuren dagegen nicht verändert.

Reagenspapiere.

Das Verhalten der Säuren und Basen, gewisse Pflanzenfarben auf verschiedene und zwar entgegengesetzte Weise zu verändern, benutzt man um die Gegenwart freier Säuren und freier Basen in Flüssigkeiten zu entdecken. Man bedient sich hiezu der Reagenspapiere, d. h. mit blauer Lackmuslösung, mit durch eine Säure gerötheter Lackmuslösung und mit Curcumalösung gefärbte und getrocknete, ungeleimte Papierstreifen.

Saure und basische Reaction.

Taucht man solche Papiere in Flüssigkeiten, welche freie Säuren oder Basen enthalten, so wird bei Anwesenheit einer freien Säure das blaue Lackmuspapier roth, bei Anwesenheit einer freien Base, das rothe Lackmuspapier blau gefärbt. Im ersten Falle sagt man die Flüssigkeit reagire sauer, oder sie zeige eine saure Reaction, im zweiten, sie reagire basisch oder alkalisch, sie besitze eine basische Reaction.

Neutrale Reaction.

Viele Stoffe lassen im gelösten Zustande die angeführten Pflanzenfarben unverändert, sie zeigen weder eine saure, noch eine basische Reaction. Man sagt, sie reagiren neutral, oder sie zeigen eine neutrale Reaction, und nennt sie indifferente oder neutrale Stoffe. Sehr viele Salze, in denen die Eigenschaften der Säuren und Basen vollkommen ausgeglichen sind, verhalten sich so; man nennt sie neutral reagirende Salze.

Salze.

Wenn sich Säuren und Basen miteinander vereinigen, so verschwinden die Eigenschaften beider mehr oder weniger vollständig, es entsteht ein neuer Körper mit vollkommen neuen Eigenschaften, ein Salz.

Wird ein Salz der Einwirkung eines schwachen galvanischen Stromes ausgesetzt, so wird die Verbindung getrennt; die Säure scheidet sich am positiven, die Base am negativen Pol aus. Man nennt desshalb auch die Säure den electronegativen, die Base den electropositiven Bestandtheil eines Salzes.

Oxyde.

Im Allgemeinen hat man die basischen und indifferenten Verbindungen des Sauerstoffs Oxyde genannt; die sauren Verbindungen Sauerstoffsäuren oder geradezu Säuren.

Oxyd und Oxydul.

Bildet ein Körper mit Sauerstoff nur ein basisches Oxyd oder eine indifferente Verbindung, so bedient man sich einfach des Wortes Oxyd, das dem Namen des betreffenden Körpers angefügt wird, z. B. Eisenoxyd, Kohlenoxyd. Häufig bildet aber derselbe Körper mit Sauerstoff mehrere basische Verbindungen. Sind zwei basische Oxyde eines Körpers bekannt, so erhält die sauerstoffreichere Verbindung den Namen Oxyd, die sauerstoffärmere, den Namen Oxydul; z. B. Eisenoxyd, Eisenoxydul.

Suboxyd u. Hyperoxyd.

Zuweilen geht ein Körper noch weitere Verbindungen mit Sauerstoff ein, die indifferent d. h. weder Basen noch Säuren sind, und die, um basische Oxyde zu werden, Sauerstoff aufnehmen oder abgeben müssen. In die-

sem Falle erhält diejenige Verbindung, die weniger Sauerstoff enthält, wie eine von demselben Körper bekannte basische, den Namen Suboxyd, z. B. Bleisuboxyd, und diejenige, die mehr Sauerstoff enthält als die basische, den Namen Hyperoxyd (Ueberoxyd); z. B. Bleihyperoxyd.

Sauerstoffsäuren. Bildet ein einfacher Stoff mit Sauerstoff nur eine Säure, so bezeichnet man dieselbe dadurch, dass man dem Namen des einfachen Stoffs das Wort Säure beifügt; z. B. Kohlensäure.

Sind aber von einem Grundstoff mehrere Säuren bekannt, so bezeichnet man die sauerstoffreichere wie bereits angeführt, die sauerstoffärmere dagegen, indem man den Namen des Grundstoffes durch Anhängung der Silben „ige“ in ein Beiwort verwandelt und dieses mit dem Worte Säure vereinigt; z. B. schweflige Säure, Schwefelsäure. Da aber der Schwefel mit Sauerstoff noch weitere Säuren bildet, von denen die eine weniger Sauerstoff als die schweflige Säure, die andere weniger Sauerstoff als die Schwefelsäure enthält, so unterscheidet man diese durch Vorsetzung des Wortes „unter“ und sagt unterschweflige Säure und Unterschwefelsäure.

In Fällen, wo ein Grundstoff noch eine fünfte Säure bildet, die mehr Sauerstoff enthält, als die bisher bekannte sauerstoffreichste, setzt man dem Namen der Säure die Silben „Ueber“ vor, und sagt z. B. Ueberchlorsäure.

Salze. Die Namen der Salze werden aus den Namen der Säuren und Basen, welche durch ihre Vereinigung die Salze bilden, zusammengesetzt, und zwar in der Weise, dass der Name der Base das Hauptwort bildet und der Name der Säure in ein Beiwort umgewandelt wird; z. B. kohlensaures Eisenoxydul, schwefelsaures Kupferoxyd.

Neutrale u. saure Salze. Die Säuren und Basen vereinigen sich nicht selten in mehreren Verhältnissen. So bildet z. B. das Kali (Kaliumoxyd) mit der Schwefelsäure zwei Salze, von denen das eine Pflanzenfarben nicht verändert, während das andere bei gleichem Kaligehalt die zweifache Menge Säure enthält und stark sauer reagirt. Man nennt daher das erstere Salz neutrales — oder einfach-schwefelsaures Kali, das zweite aber saures — oder zweifach-schwefelsaures Kali. Da die letztere Bezeichnungsweise zugleich das Verhältniss der Säuremenge in beiden Salzen ausdrückt, so bedient man sich zur Bezeichnung anderer Verhältnisse auch des Ausdrucks anderthalbfach- dreifach- vierfach-saures Salz, um dadurch anzuzeigen, dass in dem sauren Salze auf die gleiche Menge von Base, $1\frac{1}{2}$, 3, 4mal so viel Säure als in dem neutralen Salze enthalten ist; z. B. anderthalbfach-kohlensaures Natron.

Basische Salze. Es gibt aber auch Salze, in welchen die Säuremenge geringer ist als in dem neutralen Salze; man nennt sie im Allgemeinen basische Salze. Enthält z. B. ein Salz doppelt so viel Base als das neutrale, so enthält das basische Salz nur die Hälfte von der Säuremenge des neutralen Salzes; enthält es dreimal so viel Base, so enthält es nur $\frac{1}{3}$ der Säure. Man sagt daher: halb-drittel-zweidrittel-viertel-sechstelsaures Salz; z. B. halb-salpetersaures Quecksilberoxydul, drittel-schwefelsaures Quecksilberoxyd u. s. w.

Doppelsalze. Häufig vereinigen sich auch zwei Salze, welche dieselbe Säure, aber verschiedene Basen enthalten, zu Verbindungen dritter Ordnung; man nennt sie im Allgemeinen Doppelsalze. Die Namen derartiger Verbindungen bildet man auf die Weise, dass man den Namen der Säure in ein Beiwort umwandelt und dies den Namen der beiden Basen vorsetzt; z. B. schwefelsaures Alaunerde-Kali (Alaun).

Hydrate. Verbinden sich Basen oder Säuren mit Wasser, so nennt man die

in Folge der Vereinigung hervorgegangenen Verbindungen Hydrate und sagt: Schwefelsäurehydrat, Kupferoxydhydrat. Verbindet sich eine Säure mit verschiedenen Mengen Wasser, so bedient man sich auch des Ausdruckes gewässert und gibt das Verhältniss der Wassermenge durch Zahlen an; z. B. einfach-zweifach-dreifach gewässerte Schwefelsäure.

Wie der Sauerstoff mit Metalloiden eine grosse Zahl von Verbindungen eingeht, so vereinigen sich auch die übrigen Metalloide unter einander zu einer grossen Menge von Verbindungen, deren Namen auf sehr einfache Weise gebildet werden. Man vereinigt nämlich die Namen der in der Verbindung enthaltenen Metalloide zu einem Wort und sagt z. B. Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff u. s. w. Vereinigen sie sich in verschiedenen Verhältnissen, so bedient man sich des Ausdrucks halb-einfach-zweifach- und sagt: z. B. Halb-Chlorschwefel, Einfach-Chlorschwefel, Zweifach-Chlorschwefel u. s. w. Verbindungen der übrigen Metalloide untereinander.

Einige dieser Verbindungen, z. B. der Chlorwasserstoff, sind starke Säuren; man nennt sie Wasserstoffsäuren. Wasserstoffsäuren.

So wie der Sauerstoff sich mit Metallen verbindet, so gehen auch die übrigen Metalloide mit den Metallen Verbindungen ein, deren Namen gleichfalls durch Vereinigung der Namen derjenigen einfachen Stoffe, welche miteinander in Verbindung getreten sind, gebildet werden; z. B. Schwefeleisen, Chlorsilber u. s. w. Vereinigen sich diese Metalloide mit den Metallen in verschiedenen Verhältnissen, so drückt man die mit der gleichen Menge des Metalls verbundenen Mengen des Metalloids durch Zahlen aus, und sagt z. B. Einfach-Schwefeleisen, Anderthalbfach-Schwefeleisen, Zweifach-Schwefeleisen u. s. w. Verbindungen der übrigen Metalloide mit den Metallen.

Wie die Sauerstoffverbindungen nach ihren Eigenschaften in saure und basische Oxyde unterschieden werden, so unterscheidet man auch unter den Verbindungen des Schwefels mit den Metalloiden und Metallen saure Schwefelverbindungen, Sulfosäuren oder Sulfide und basische Schwefelverbindungen, Sulfobasen oder Sulfüre. Sulfosäuren und Sulfobasen.

Aus der Vereinigung der Sulfosäuren mit den Sulfobasen entstehen wirkliche Salze, wie sie aus der Vereinigung einer Sauerstoffsäure mit einem basischen Oxyd hervorgehen; man nennt sie Sulfosalze oder Schwefelsalze; z. B. Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium, Schwefelkohlenstoff-Schwefelkalium (Kalium-Sulfocarbonat). Sulfosalze.

Wir haben bereits angeführt, dass die einfachen Stoffe in zwei grosse Gruppen eingetheilt werden, in Metalloide und Metalle. Metalloide und Metalle.

Die Metalloide (nichtmetallische Stoffe) sind im Allgemeinen durchsichtig, oder durchscheinend, schlechte Leiter der Wärme und Nichtleiter der Electricität. In chemischer Beziehung zeichnen sich die Metalloide dadurch aus, dass sie sich mit dem Sauerstoff vorzugsweise zu Säuren oder indifferenten Oxyden verbinden.

Die Metalle sind undurchsichtig, von eigenthümlichem Glanz (Metallglanz), und besitzen die Fähigkeit Wärme und Electricität gut zu leiten. Mit dem Sauerstoff bilden sie vorzugsweise basische Oxyde oder Basen, obwohl auch indifferente Oxyde und Säuren bekannt sind.

Zu den Metalloiden zählen wir folgende einfache Stoffe:

| | | |
|---|---|---|
| Sauerstoff | Tellur | Phosphor |
| Wasserstoff | Chlor | Arsen |
| Stickstoff | Brom | Kohlenstoff |
| Schwefel | Jod | Bor |
| Selen | Fluor | Kiesel. |

Es bleibt immer eine schwierige Aufgabe, eine scharfe Grenzlinie zwischen Metalloiden und Metallen zu ziehen, weil bei gewissen Kör-

pern nicht bestimmt entschieden werden kann, ob sie zu dieser oder jener Klasse gehören. Der Kohlenstoff z. B., welcher in verschiedenen Zuständen vorkommt, zeigt in einem derselben keine von den Eigenschaften, welche sonst den Metallen zukommen; in einem anderen besitzt er einige derselben, während er wieder in einem anderen (als Graphit) metallglänzend ist. So werden ferner einige einfache Stoffe, wie Selen, Tellur, Arsen, je nach der Ansicht der Chemiker, bald zu den Metalloiden, bald zu den Metallen gezählt.

---

Erster Theil.

# Metalloide.

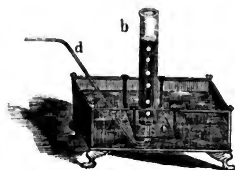
## Sauerstoff. O.

Der Sauerstoff kommt in der Natur überall verbreitet und in ausserordentlicher Menge vor; mit Stickstoff gemengt bildet er die atmosphärische Luft, mit Wasserstoff verbunden, das Wasser. Er macht wenigstens $^1/_3$ unserer festen Erdrinde aus und ist ein wesentlicher Bestandtheil der meisten Thier- und Pflanzenstoffe. Vorkommen.

Der Sauerstoff ist in freiem Zustande ein farbloses Gas, ohne Geruch und Geschmack. Spec. Gewicht: 1,10563. Das Sauerstoffgas kann weder durch Kälte noch durch Druck zu einer Flüssigkeit verdichtet werden, in Wasser ist es kaum löslich und dadurch ausgezeichnet, dass alle brennbare Körper in ihm weit lebhafter brennen als in der atmosphärischen Luft. Der Sauerstoff ist zum Athmen und Leben unentbehrlich und wurde desshalb früher auch Lebensluft genannt. Eigenschaften.

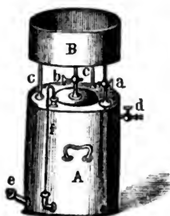
Zum Auffangen der Gase bedient man sich der pneumatischen Wanne, Fig. 1. Man hat solche von verschiedenen Formen aus Glas, Porcellan, Blech und Holz. Die Wanne a dient zur Aufnahme der Flüssigkeit, die man zum Absperren des Gases verwendet und gebraucht hiezu meist Wasser oder Quecksilber. Der Cylinder b, welcher mit derselben Flüssigkeit gefüllt ist, wird auf eine Oeffnung der Brücke c gestellt und durch diese die aus dem Gasleitungsrohre d aufsteigenden Blasen in den Gascylinder geführt. Die pneum. Wanne zum Auffangen der Gase.

Fig. 1.




Um Gase in grösseren Mengen zu sammeln und verwenden zu können, gebraucht man den Gasbehälter oder Gasometer, Fig. 2, aus Blech oder Glas. Er besteht aus einem Cylinder A, auf welchem ein zweiter B, getragen von den Stützen c, angebracht ist. Die mit verschliessbaren Hähnen versehenen Röhren a und b verbinden die beiden Cylinder, von welchen die Röhre a bis nahe zum Boden von A reicht, während b an dem Deckel von A endet. Das Ansatzrohr d besitzt ebenfalls einen Hahn. An dem Cylinder A ist am Boden ein nach oben gebogenes Rohr e angebracht, welches durch eine Schraube verschlossen ist. Das mit einer Scala versehene Glasrohr f, welches luftdicht befestigt ist, gestattet immer die Menge des im Gasbehälter vorhandenen Gases zu beobachten. Der Gasbehälter zur Aufbewahrung und Verwendung von Gasen.

Fig. 2.



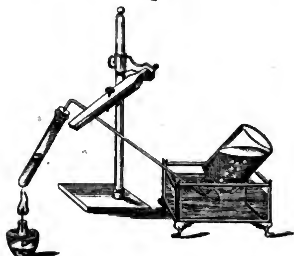
Will man nun den Gasbehälter in Thätigkeit setzen, so öffnet man die Hähne a, b und d, giesst so lange Wasser in B, bis dasselbe aus d abläuft, schliesst hierauf den Hahn und lässt die noch in A vorhandene Luft durch weiteres Eingiessen von Wasser bei b entweichen. Man stellt nun den mit Wasser vollständig gefüllten Gasbehälter über eine Wanne und schraubt die Schraube von e ab. Sind die Hähne vollständig geschlossen, so läuft kein Wasser ab, weil keine Luft in den Cylinder dringen kann, und der Apparat ist so zur Aufnahme von Gas geeignet. So viel nun durch ein Gasleitungsrohr Gas in den Cylinder eingeführt wird, so viel fliesst Wasser aus. Man füllt den Behälter so weit mit Gas, dass die Oeffnung bei e sich noch unter Wasser befindet und schliesst diese alsdann mittelst der Schraube. Der obere Cylinder B stellt mit Wasser gefüllt die pneumatische Wanne dar. Soll nun eine Flasche oder irgend ein Gefäss mit Gas gefüllt werden, so bringt man dieselbe mit Wasser gefüllt über die Röhre b, öffnet den Hahn a und alsdann den Hahn b. Das bei a eindringende Wasser verdrängt nun das Gas und wird bei b in die Flasche geführt. Ist diese mit Gas gefüllt, so werden die Hähne wieder geschlossen. An das Ansatzrohr d kann auch ein Gasleitungsrohr angebracht werden und durch dieses das Gas unter die Brücke einer pneumatischen Wanne zur Füllung von Flaschen, Cylindern u. s. w. geleitet werden. Auch kann man durch die Oeffnung d thierische Blasen mit Gas füllen, durch spitze Röhren ausströmen lassen, entweder um es in eine Flamme zu leiten, oder um es anzünden zu können, vorausgesetzt, dass es brennbar ist.

Darstellung.

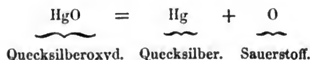
Um den Sauerstoff in reinem Zustande zu gewinnen, benutzt man verschiedene sauerstoffhaltige Verbindungen, aus denen der Sauerstoff auf verschiedene Weise in Freiheit gesetzt werden kann.

Sauerstoff aus Quecksilberoxyd,

Fig. 3.



Erhitzt man Quecksilberoxyd, das wir bereits als rothen Präcipitat kennen gelernt haben, in einer kleinen Retorte oder einem Cylinder, Fig. 3, so zerfällt es in Quecksilber und Sauerstoff. Das Sauerstoffgas gelangt durch die Gasleitungsröhre in die pneumatische Wanne und sammelt sich in dem mit Wasser gefüllten Glascylinder an. Der Vorgang wird ausgedrückt durch die Formelgleichung:

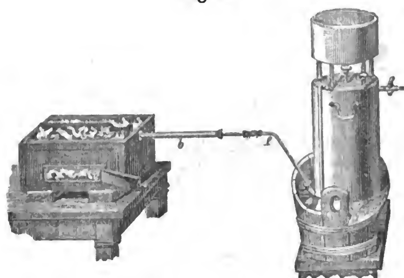


$$\underbrace{HgO}_{\text{Quecksilberoxyd.}} = \underbrace{Hg}_{\text{Quecksilber.}} + \underbrace{O}_{\text{Sauerstoff.}}$$

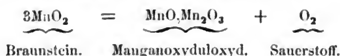
aus Manganhyperoxyd,

In grösserer Menge und weniger kostspielig erhält man Sauerstoff durch Glühen von Manganhyperoxyd, einer in der Natur unter dem Namen Braunstein vorkommenden Sauerstoffverbindung und verwendet hiezu den in Fig. 4 abgebildeten Apparat.

Fig. 4.



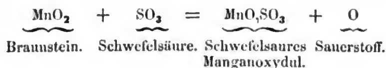
Eine eiserne Flasche füllt man zur Hälfte mit gepulvertem Braunstein, in deren Hals ein Flintenlauf b eingekittet ist. Dieser wird mittelst eines durchbohrten Korks mit einem Gasleitungsrohr f versehen, durch welches das Gas in den Gasbehälter gelangt. Die eiserne Flasche wird mit ihrem Inhalt in einem gut ziehenden Ofen starker Rothglühhitze ausgesetzt, wobei folgende Zersetzung stattfindet.



$$\underbrace{3MnO_2}_{\text{Braunstein.}} = \underbrace{MnO,Mn_2O_3}_{\text{Manganoxyduloxyd.}} + \underbrace{O_2}_{\text{Sauerstoff.}}$$

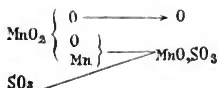
aus Manganhyperoxyd und Schwefelsäure,

Beim Erhitzen des Braunsteins entweicht blos $^1/_3$ seines Sauerstoffgehalts, wie aus obiger Formel zu ersehen ist. Uebergiesst man aber gepulverten Braunstein in einem mit einer Gasleitungsröhre versehenen Glaskolben mit Schwefelsäure und erhitzt durch eine Weingeistflamme, so erhält man die Hälfte des im Braunstein enthaltenen Sauerstoffs.



$$\underbrace{MnO_2}_{\text{Braunstein.}} + \underbrace{SO_3}_{\text{Schwefelsäure.}} = \underbrace{MnO,SO_3}_{\text{Schwefelsaures Manganoxydul.}} + \underbrace{O}_{\text{Sauerstoff.}}$$

Oder:

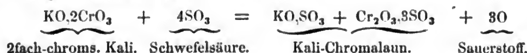


$$MnO_2 \begin{cases} O \longrightarrow O \\ O \\ Mn \end{cases} \longrightarrow MnO,SO_3 \leftarrow SO_3$$

Manganhyperoxyd (Braunstein) verliert beim Erwärmen mit Schwefelsäure die Hälfte seines Sauerstoffs und verwandelt sich in Manganoxydul, welches sich mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Manganoxydul verbindet.

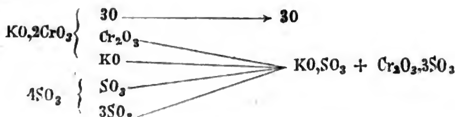
aus zweifach-chromsaurem Kali,

So wie aus Braunstein, kann man auch aus dem im Handel vorkommenden zweifach-chromsauren Kali mit Schwefelsäure, Sauerstoff darstellen. Man erhitzt daher in einem mit einer Gasleitungsröhre versehenen Glaskolben 3 Theile gepulvertes zweifach-chromsaures Kali mit 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure und erhält auf diese Weise reines und billiges Sauerstoffgas.



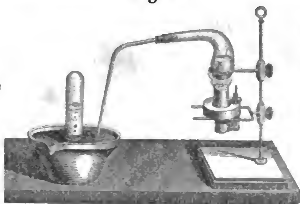
$$\underbrace{KO,2CrO_3}_{\text{2fach-chroms. Kali.}} + \underbrace{4SO_3}_{\text{Schwefelsäure.}} = \underbrace{KO,SO_3 + Cr_2O_3,3SO_3}_{\text{Kali-Chromalaun.}} + \underbrace{3O}_{\text{Sauerstoff.}}$$

Oder:



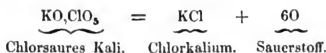

Beim Erhitzen des zweifach-chromsauren Kali's mit Schwefelsäure wird die Chromsäure durch die Schwefelsäure abgeschieden und gleichzeitig unter Entwickelung von Sauerstoff in eine basische Verbindung, das Chromoxyd, übergeführt, welches sich mit der Schwefelsäure verbindet und mit dem gleichfalls entstandenen schwefelsauren Kali zu einem Doppelsalz (Kalichromalaun) vereinigt.

Fig. 5.

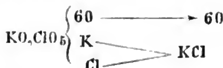


aus chlorsaurem Kali,

Man erhält den Sauerstoff sehr rein und in grosser Menge auch aus dem chlorsauren Kali. Das Salz wird zu diesem Zweck in einer Retorte, Fig. 5, über der Weingeistflamme erhitzt, wobei dasselbe schmilzt und unter Aufschäumen allen Sauerstoff verliert.




Oder:




Das chlorsaure Kali verliert durch Erhitzen allen Sauerstoff, und es bleibt eine Verbindung von Chlor und Kalium (Chlorkalium) im Rückstande.

aus Bariumhyperoxyd,

Ausser den bereits erwähnten Sauerstoffverbindungen kann auch zur Darstellung des Sauerstoffs der Aetzbaryt verwendet werden. Der Aetzbaryt (Bariumoxyd) hat nämlich die Eigenschaft, bei schwacher Rothglühhitze Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen und sich in eine sauerstoffreichere Verbindung, in Bariumhyperoxyd zu verwandeln, das bei stärkerer Glühhitze wieder in Bariumoxyd und Sauerstoff zerfällt.

aus salpetersaurem Baryt,

Auch der salpetersaure Baryt gibt beim Glühen Sauerstoffgas, gemengt mit anderen Gasen, welches Gasgemenge zu technischen Zwecken sich sehr gut verwenden lässt.

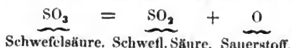
aus Salpeter,

Früher hat man auch durch Erhitzen von Salpeter (salpetersaures Kali) Sauerstoff gewonnen.

aus Schwefelsäure,

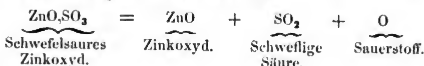
In der neuesten Zeit wurde zur fabrikmässigen Darstellung des Sauerstoffs ein Verfahren bekannt, welches seiner Wohlfeilheit und Einfachheit wegen alle andern Darstellungsweisen verdrängen wird. Dieses Verfahren gründet sich auf die Zersetzung der Schwefelsäure in der Rothglühhitze. Zu diesem Zwecke wird die Schwefelsäure in Dampf-

form durch eine glühende mit Bimssteinstücken angefüllten Porcellanröhre geleitet, wo die Zersetzung auf folgende Weise stattfindet:

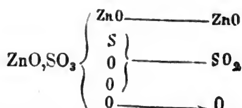



Die Schwefelsäure zersetzt sich in der Rothglühhitze in schweflige Säure und Sauerstoff, die man behufs ihrer Trennung durch ein Waschgefäss mit Wasser leitet, aus welchem reines Sauerstoffgas entweicht, während darin eine Lösung von schwefliger Säure bleibt, die man als Nebenproduct entweder zur Bereitung von schweflig- und unterschwefligsauren Salzen verwenden oder wieder in Schwefelsäure überführen kann.

Das schwefelsaure Zinkoxyd, im Handel unter dem Namen Zinkvitriol bekannt, welches man in grosser Menge durch die electrischen Batterien erhält, und sich bei einer nicht viel höheren Temperatur als der Braunstein zersetzt, kann vortheilhaft zur Darstellung grösserer Mengen von Sauerstoffgas benutzt werden. aus schwefelsaurem Zinkoxyd.




Oder:




Das schwefelsaure Zinkoxyd zerlegt sich beim Glühen in Zinkoxyd, schweflige Säure und Sauerstoffgas. Die beiden Letzteren werden auf die bei der Darstellung des Sauerstoffs aus Schwefelsäure angegebene Weise getrennt und verwendet; das Zinkoxyd, entweder als solches zu verschiedenen technischen Zwecken oder zur Gewinnung von metallischem Zink verwerthet.

Alle brennbaren Körper verbrennen im Sauerstoffgas weit lebhafter und mit erhöhtem Glanze als in atmosphärischer Luft. Zündet man einen Holzspahn an, so brennt er an der Luft fort; bringt man ihn aber in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Flasche, so verbrennt er äusserst lebhaft; bläst man den brennenden Spahn aus und bringt ihn noch glimmend in Sauerstoffgas, so wird er von selbst entflammt. Eine glühende Kohle verlöscht in der Luft, verbrennt aber im Sauerstoffgas unter Funkensprühen mit intensiv weissem Lichte. Bekanntlich brennt der Schwefel an einem angezündeten Zündhölzchen mit schwacher blassblauer Flamme; bringt man aber Schwefel angezündet in Sauerstoffgas, so verbrennt er sehr lebhaft mit violett-blauer Flamme. Wird dieser Versuch mit Phosphor vorgenommen, so brennt dieser mit blendend weissem Lichte und mit grösstem Glanze. Ein glühender Eisendraht hört an der Luft auf zu glühen; bringt man ihn aber im glühenden Zustande mit reinem Sauerstoffgas in Berührung, so verbrennt das Eisen unter Funkensprühen mit starkem weissen Lichte, und auf dem Boden des Gefässes finden sich Kügelchen geschmolzenen Eisenoxyds, eine Verbindung des Eisens mit Sauerstoff. Verbrennungserscheinungen.

Verbrennungsmittel: Sauerstoff der Luft.

Diese schönen und glänzenden Versuche zeigen uns, dass die Verbrennung im Sauerstoffgas weit leichter und rascher vor sich geht als in der atmosphärischen Luft. Der Grund hievon ist, weil die atmosphärische Luft kein reiner Sauerstoff, sondern ein Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff ist, welcher an der Verbrennung keinen Antheil nimmt und den Sauerstoff gleichsam verdünnt. Der Sauerstoff der atmosphärischen Luft ist demnach der wirksame Stoff bei der gewöhnlichen Verbrennung, er ist das Verbrennungsmittel.

Verbrennung ein chem. Process.

Die Verbrennung ist also ein chemischer Process, wobei ein Körper sich unter Licht- und Wärmeentwicklung mit Sauerstoff verbindet; jener Körper heisst das Brennmaterial, seine Verbindung mit dem Sauerstoff das Verbrennungsproduct. Wenn wir daher, wie dies im gewöhnlichen Leben täglich geschieht, Holz, Oel, Talg, Wachs u. s. w. verbrennen, so haben wir hiebei nichts anderes, als die chemische Vereinigung des in der atmosphärischen Luft enthaltenen Sauerstoffs mit den Elementen dieser Brennmaterialien.

Anzünden. Entzündungstemperatur.

Damit aber ein Körper verbrennt, muss er in der Regel bis zu einem gewissen Grade erhitzt werden. Dieses Erhitzen nennt man das Anzünden; den Hitzegrad aber, bei welchem der Körper zu brennen anfängt, die Entzündungstemperatur.

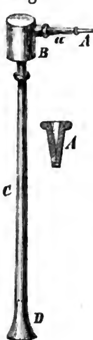
Verbrennungstemperatur.

Soll die Verbrennung fortfahren, soll der brennende Körper nicht erlöschen, so ist nicht nur nöthig, dass immer Sauerstoff oder Luft zuströmt, sondern dass auch die zur Verbrennung nöthige Temperatur erhalten bleibt. Ein Körper fährt so lange fort zu brennen, als Sauerstoff vorhanden ist und die Temperatur, die Hitze, die in Folge der Verbrennung entsteht (Verbrennungstemperatur), nicht unter die Entzündungstemperatur sinkt; die Verbrennung hört aber sogleich auf, das Feuer, die Flamme erlischt, wenn man dem brennenden Körper so viel Wärme entzieht, dass seine Temperatur unter seine Entzündungstemperatur erniedrigt wird.

Reiner Sauerstoff erhöht die Verbrennungstemperatur, vermehrte Luftzufuhr befördert die Verbrennung.

Benützt man zur Verbrennung der Körper reines Sauerstoffgas, so ist die Verbrennungstemperatur stets sehr gross, so dass hiedurch andere Körper, die sonst im heftigsten Gebläsefeuer unschmelzbar sind wie Platin leicht zum Schmelzen gebracht werden können.

Fig. 6.




Löthrohr.

Wie der reine Sauerstoff beim Verbrennen der Körper eine grosse Wärmeentwicklung bewirkt, so vermag auch der verdünnte Sauerstoff — der Sauerstoff der atmosphärischen Luft — eine höhere Verbrennungstemperatur hervorzubringen, wenn man die Luft durch ein Gebläse auf den brennenden Körper einwirken lässt. Ein sehr einfaches Gebläse, mit dem man die Flamme einer Lampe anfacht, und das in den Gewerben zum Schmelzen und Löthen häufig Anwendung findet, ist das Löthrohr, Fig. 6. Es besteht aus einem Mundstück D, einer Röhre C, und dem Luftkasten B, in den die Röhre a einpasst. Letztere endet entweder in eine feine Oeffnung, oder es wird über sie eine engere oder weitere Platinspitze A gestülpt.

Gewerbliche Anwendung.

Das reine Sauerstoffgas benutzt man zur Verbrennung von Wasserstoffgas, um mittelst der sogenannten Knallgasgebläse eine hohe Temperatur zum Schmelzen schwer schmelzbarer Körper, oder auch um ein intensives Licht hervorzubringen. Im Kleinen kann man für Schmelzungen sich auch der Weingeist-

flamme bedienen, in welche man reines Sauerstoffgas, entweder aus einem Gasometer (Mitscherlich'sche Lampe), oder aus einer Blase, an welche eine löthrohrförmige Spitze befestigt ist, strömen lässt, wodurch die Verbrennung beschleunigt und die Verbrennungstemperatur erhöht wird.

In neuester Zeit hat man auch Versuche angestellt um mittelst einer Druckpumpe Wein und Wasser mit Sauerstoffgas zu sättigen. Diese mit Sauerstoffgas gesättigten Getränke sollen den Athmungs- und Verdauungsprocess verbessern und es soll namentlich ein solcher Wein nach dem Trinken, wie die besten alten Weine eine sehr merkliche Wärme und ein Gefühl von Wohlbefinden hervorbringen.

Ozon. Ö. Als eine besondere Art des Sauerstoffs wird das Ozon, ein von Schönbein im Jahre 1840 entdeckter Körper angenommen, von welchem der eigenthümliche Geruch bei electrischen Entladungen herrührt. Das Ozon findet sich in wechselnden Mengen in der atmosphärischen Luft, in der Ackererde, in vielen Pflanzen; kommt überhaupt in der Natur sehr verbreitet vor. Ozon. Vorkommen.

Das Ozon ist ein farbloses Gas, von eigenthümlichem Geruch, reizt eingeathmet zum Husten, wird durch Hitze in gewöhnlichen Sauerstoff übergeführt, und wirkt mächtig oxydirend. Silberblättchen werden dadurch schwarz unter Bildung von Silberhyperoxyd; Phosphor wird in Phosphorsäure, Schwefel in Schwefelsäure verwandelt; die weingeistige Auflösung von Guajakharz wird blau gefärbt, organische Farbstoffe, namentlich Indigo, werden gebleicht. Eigenschaften.

Bringt man zu Stärkekleister etwas Jodkaliumlösung und überzieht damit Papierstreifen, so werden diese, wenn sie mit ozonhaltiger Luft in Berührung hommen, blau gefärbt. Das Ozon macht nämlich aus Jodkalium Jod frei, das sich mit dem Stärkemehl vereinigt und die blaue Färbung bewirkt. Auf dieses Verhalten gründen sich die Ozonometer (Papierstreifen mit Jodkaliumkleister überzogen) zur Nachweisung der kleinsten Mengen von Ozon in der Luft. Ozonometer.

Das Ozon bildet sich, wenn man Phosphor bei Gegenwart von etwas Wasser mit atmosphärischer Luft in Berührung bringt, oder wenn man übermangansaures Kali mit Schwefelsäure übergiesst und die Flasche verschliesst. So wie der Phosphor, wirken auf den gewöhnlichen Sauerstoff auch einige ätherische Oele; z. B. Terpentinöl. Bildung des Ozons

Das Ozon bildet sich nicht nur auf chemischem, sondern auch auf electrischem Wege; so entsteht Ozon, wenn man electrische Funken durch eingeschlossene Luft, oder durch trockenes reines Sauerstoffgas schlagen lässt, und wenn Wasser durch den galvanischen Strom zerlegt wird. auf chem. u. elektr. Wege.

Das Ozon hat in neuester Zeit Anwendung gefunden beim Bleichen organischer Stoffe, und zur Reinigung alter vergilbter Drucke, Holzschnitte, Kupferstiche, wodurch diese wieder ihre vollkommene Weisse erhalten, ohne dass die Schwärze des Druckes im geringsten dabei Schaden leidet. Druckerschwärze wird von Ozon nicht angegriffen, vorausgesetzt, dass die Einwirkung nicht zu lange dauert; dagegen werden Schriftzüge mit Tinte geschrieben vom Papier leicht entfernt. Fett- und Stockflecken verschwinden durch Ozon nicht; Metallfarben bleiben unverändert, Pflanzenfarben aber werden vollständig weggenommen. Gewerbliche Anwendung.

## Wasserstoff. H.

Der Wasserstoff findet sich in der Natur nicht im freien Zustande. Er bildet mit Sauerstoff das Wasser und ist ein Bestandtheil fast aller organischer Körper. Vorkommen.

Eigenschaften.

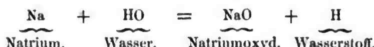
Der Wasserstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, und konnte bis jetzt noch nicht flüssig gemacht werden. Er ist der leichteste aller Körper; 16mal leichter als der Sauerstoff und $14^1/_2$mal leichter als die atmosphärische Luft. Spec. Gewicht: 0,0692. Seifenblasen mit Wasserstoffgas gefüllt steigen in die Höhe und entzünden sich, wenn man sie mit einer brennenden Kerze berührt. Der Wasserstoff lässt sich leicht entzünden und verbrennt an der Luft mit wenig leuchtender Flamme unter sehr starker Wärmeentwicklung zu Wasser, kann aber die Verbrennung anderer brennbarer Körper, und das Athmen nicht unterhalten.

Darstellung.

Der Wasserstoff wird immer aus dem Wasser, einer Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff, abgeschieden. Das Wasser kann durch den electrischen Strom in seine Bestandtheile zerlegt werden; insbesondere aber sind es die Metalle, die eine grosse Affinität zum Sauerstoff haben, dadurch dem Wasser den Sauerstoff entziehen, und Wasserstoff in Freiheit setzen.

Wasserstoff durch Zersetzung des Wassers mittelst Natrium,

Bringt man in einen mit Wasser gefüllten Glascylinder ein Stückchen Natrium, so wird Wasserstoff frei, der den Cylinder allmälig anfüllt.

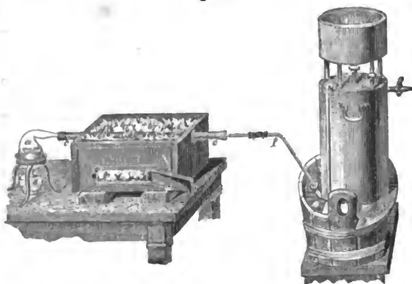


$$\underbrace{Na}_{\text{Natrium.}} + \underbrace{HO}_{\text{Wasser.}} = \underbrace{NaO}_{\text{Natriumoxyd.}} + \underbrace{H}_{\text{Wasserstoff.}}$$

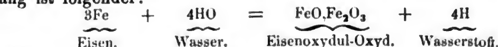
Das Natrium entzieht schon bei gewöhnlicher Temperatur dem Wasser den Wasserstoff, und tritt an dessen Stelle. Das entstandene Natriumoxyd (Natron) löst sich im überschüssigen Wasser, während Wasserstoff in Freiheit gesetzt wird.

aus Wasserdampf und glühendem Eisen,

Fig. 7.

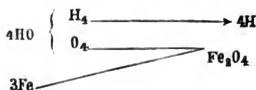


Um das Wasser mittelst Eisen zu zersetzen, füllt man einen Flintenlauf c, Fig. 7, mit Eisendraht und leitet, nachdem derselbe in einem Ofen zum Rothglühen erhitzt ist, Wasserdampf durch das glühende Eisen, indem man Wasser in einer Retorte a mittelst einer Weingeistlampe zum Sieden bringt. Das frei gewordene Wasserstoffgas entweicht durch das Gasleitungsrohr f und wird in dem Gasbehälter gesammelt. Der Vorgang ist folgender:



$$\underbrace{3Fe}_{\text{Eisen.}} + \underbrace{4HO}_{\text{Wasser.}} = \underbrace{FeO,Fe_2O_3}_{\text{Eisenoxydul-Oxyd.}} + \underbrace{4H}_{\text{Wasserstoff.}}$$

Oder:

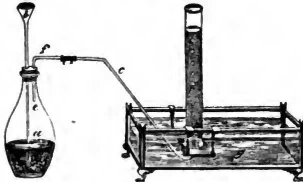


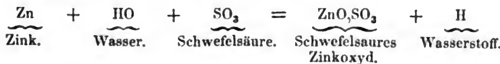
Der zum Glühen gebrachte Eisendraht zerlegt das Wasser, welches in Dampfform durchströmt, in Wasserstoffgas, während sich das Eisen mit dem freigewordenen Sauerstoff an der Oberfläche zu Eisenoxyduloxyd verbindet.

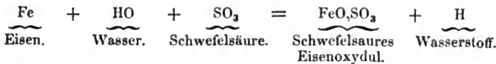
durch Zusammenbringen von Zink oder Eisen mit Wasser und Schwefelsäure.

Gewöhnlich geschieht die Darstellung des Wasserstoffgases dadurch, dass man Zink oder Eisen mit verdünnter Schwefelsäure (1 Th. conc. Schwefelsäure und 3 Thl. Wasser) in einer Gasentwicklungsflasche a, Fig. 8, übergiesst. Man wendet hiezu am besten gekörntes Zink oder in Stückchen zerschnittenes Zinkblech an; Eisen in Gestalt kleiner Nägel. Durch die Trichterröhre b bringt man das Wasser und die Säure auf das Metall, das Gas entweicht durch die Röhre e f c, und kann entweder in Glascylindern oder im Gasbehälter aufgefangen werden. Der Vorgang wird auf folgende Weise versinnlicht:

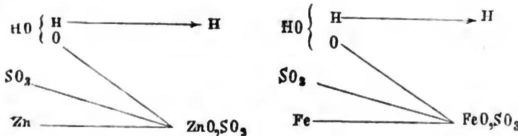
Fig. 8.






Oder:




Zink oder Eisen allein vermögen das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu zersetzen, da die Verwandtschaft dieser beiden Metalle zum Sauerstoff nicht gross genug ist; sie wird aber grösser bei Gegenwart von Schwefelsäure, da diese zu den Sauerstoffverbindungen dieser Metalle eine sehr grosse Verwandtschaft besitzt. Das Wasser wird daher zersetzt, der Sauerstoff tritt an die Metalle, die entstandenen Oxyde vereinigen sich mit der Schwefelsäure zu Salzen und Wasserstoff wird in Freiheit gesetzt. Im ersten Falle bildet sich schwefelsaures Zinkoxyd, im zweiten schwefelsaures Eisenoxydul, in beiden Fällen aber entweicht Wasserstoffgas.

Reinigen u. Trocknen des Gases.

Soll das Gas rein erhalten werden, so lässt man es, bevor es in den Gasbehälter geleitet wird, durch eine Waschflasche, welche etwas Kalilauge oder Kalkmilch enthält, gehen, die mechanisch mit übergerissene Säuretheilchen und andere Verunreinigungen zurückhalten. Will man das Gas trocken haben, soll es von beigemengtem Wasserdampf befreit werden, so bringt man in die Waschflasche Schwefelsäure, wel-


Fig. 9.

che die Feuchtigkeit anzieht, oder besser, man leitet das Gas über mit Schwefelsäure getränkte Bimssteinstücke.

Darstellung im Grossen.

Im Grossen bedient man sich Fässer, Fig. 9, zur Entwicklung von Wasserstoffgas und fängt es mittelst Blechröhren in grossen Tonnen unter Wasser auf.

Gewerbliche Anwendung.

Das Wasserstoffgas hat wegen der grossen Hitze, welche dasselbe beim Verbrennen entwickelt, zur Erzeugung sehr hoher Temperatur Anwendung gefunden und wird mit dem Sauerstoff zum Schmelzen schwer schmelzbarer Körper und zur Hervorbringung eines intensiven Lichts benutzt (siehe Knallgas).

Andere Verwendungen.

Wegen seines geringen specifischen Gewichts wurde früher das Wasserstoffgas häufig zum Füllen von Luftballons verwendet, ist aber jetzt durch das Leuchtgas, das in Städten, wo Gasbeleuchtung eingeführt, billig zu haben ist, verdrängt worden. Jetzt bedient man sich des Wasserstoffgases blos noch zum Füllen kleiner Luftballons aus Collodium, vulcanisirtem Kautschuk oder Goldschlägerhäutchen.

Viele Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff (Metalloxyde), wenn sie mit Wasserstoffgas erhitzt werden, geben ihren Sauerstoff ab, wobei sich Wasser bildet. Man benutzt daher das Wasserstoffgas auch zur Reduction von Metalloxyden z. B. von Kupfer- und Eisenoxyd.

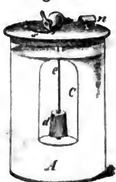
Knallgas.

**Knallgas.** Mischt man 2 Raumtheile Wasserstoff mit 1 Raumtheil Sauerstoff, und wird dieses Gasgemenge angezündet, so geht die Vereinigung beider Gase unter Bildung von Wasserdampf vor sich, der durch die grosse Hitze bedeutend ausgedehnt, dadurch eine Explosion verursacht. Daher der Name Knallgas. Würde dieser Versuch in Glasgefässen vorgenommen, so könnte man durch Zertrümmerung des Gefässes sehr beschädigt werden, wesshalb man auch das aus einer Röhre ausströmende Wasserstoffgas nicht bälder anzünden darf, bis man die Ueberzeugung erlangt hat, dass alle atmosphärische Luft aus dem Gasentwicklungsapparat vollständig entfernt ist.

Gefahrlose Versuche mit Knallgas lassen sich anstellen mit Seifenblasen, der electrischen Pistole und mit einer Glasröhre, die man über eine kleine Wasserstoffgasflamme hält (chemische Harmonika).

Das Knallgas oder eine aus Wasserstoffgas und atmosphärischer Luft bestehende Mischung entzündet sich nicht nur durch einen brennenden Körper oder durch den electrischen Funken, sondern auch durch Platinschwamm (feinzertheiltes Platin), und explodirt augenblicklich, sobald es mit Letzterem in Berührung kommt. Leitet man auf Platinschwamm an der Luft Wasserstoffgas, so wird Ersterer glühend und das Gas entzündet sich. Auf dieser Eigenschaft des Wasserstoffgases unter dem Einflusse feinzertheilten Platins an der Luft sich zu entzünden, beruht das Döbereiner'sche Feuerzeug, Fig. 10. Um dieses zu bewerkstelligen, wird ein Zinkstück d in einer Glasglocke C an einem Bleidraht e aufgehängt, das mit der im Gefässe A befindlichen verdünnten Schwefelsäure beim Oeffnen des Hahns in Berührung kommt. Das Wasserstoffgas sammelt sich in der Glocke C an und strömt, sobald der Hahn geöffnet wird, gegen in einer Hülle n befindlichen Platinschwamm.

Döbereiner's Zündmaschine.

Fig. 10.


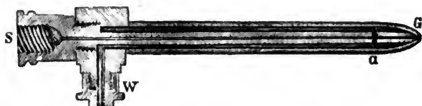

Gewerbliche Anwendung.

Das Knallgas wendet man an, um hohe Hitzegrade hervorzubringen, indem bei der Verbrennung

des Wasserstoffgases im Sauerstoffgase die höchste Temperatur hervorgebracht werden kann. So benützt man es zum Löthen von Platingefässen, zum Löthen der Bleihäuser und Bleigefässe in chemischen Fabriken, zu Löthungen mit Hartloth für Kupfer- und Goldschmiede, Knopfmacher u. s. w., überhaupt zum Schmelzen von Körpern, die in den höchsten Hitzegraden unserer Oefen unschmelzbar sind. Zu diesem Behufe wurden eigene Vorrichtungen construirt, die sogenannten Knallgasgebläse. Bei Anwendung dieser Gebläse ist es zweckmässig, das Gasgemenge nicht aus einem gemeinschaftlichen Gasbehälter ausströmen zu lassen, da beim Anzünden sehr gefährliche Explosionen stattfinden würden, sondern die beiden Gase Wasserstoff und Sauerstoff aus getrennten Behältern in eine Röhre zu leiten, in der sie sich erst unmittelbar vor der Entzündungsstelle mit einander vereinigen. Die einfachste Vorrichtung dieser Art ist das von Maugham construirte Ansatzrohr, Fig. 11. Das Ansatzrohr wird mittelst der bei S befindlichen Schraube an einen mit Sauerstoffgas gefüllten Gasbehälter geschraubt, und die Oeffnung W mittelst eines Kautschukrohrs mit einem anderen mit Wasserstoffgas gefüllten Gasbehälter in Verbindung gesetzt. Man lässt nun zunächst Wasserstoffgas durch die äussere Röhre W ausströmen, entzündet dieses an der Mündung G und leitet alsdann Sauerstoff durch die engere Röhre S unmittelbar in die Flamme. Damit aber bei einer zufälligen Vermischung der beiden Gase keine Entzündung rückwärts nach W stattfinden kann, ist bei a ein feines Drahtnetz angebracht, das die Flamme am Zurückschlagen hindert.

Knallgasgebläse.

Fig. 11.




Eine weitere Anwendung hat die Knallgasflamme zur Erzeugung eines sehr intensiven Lichts gefunden. Ein Stückchen Kreide wird in der Knallgasflamme weissglühend, und verbreitet einen der Sonne ähnlichen Lichtglanz. Man benutzt dieses Licht unter dem Namen Drummond's Licht, als Signallicht auf Leuchtthürmen, zur Beleuchtung der Gegenstände im Hydrooxygengas-Mikroskop, und zur Darstellung der Nebelbilder.

Drummond's Licht.

Nebelbilder.

In neuerer Zeit wendet man zur Erzeugung eines sehr intensiven Lichts, statt des Wasserstoffgases, Photogen *) an, wodurch die Anwendung eines Kreidestücks wegfällt, da der Kohlenstoff des Photogens beim Verbrennen mit Sauerstoffgas als leuchtender Körper auftritt.

### Verbindungen des Wasserstoffs mit Sauerstoff.

Verbindungen d. Wasserstoffs mit Sauerstoff.

Der Wasserstoff bildet mit Sauerstoff zwei Verbindungen: das Wasser, und das Wasserstoffhyperoxyd.

## Wasser (Wasserstoffoxyd). HO.

Vorkommen.

Das Wasser ist in der Natur sehr verbreitet; es findet sich da-

*) Photogen, das wir in der organischen Chemie kennen lernen werden, ist eine

selbst in der Luft als unsichtbarer Wasserdampf, ferner in Form von Wolken, Nebel, Thau, Regen, Schnee, Hagel, Reif, und als Quell-, Fluss-, Mineral- und Meerwasser. Auch chemisch verbunden findet es sich in vielen Mineralien und als Hauptbestandtheil der organischen Gebilde.

Künstliche Bildung. Wir haben bereits gesehen, dass, wenn Wasserstoffgas an der Luft verbrennt, sich Wasser bildet. Diess ist leicht zu erkennen, wenn man die Flamme des Wasserstoffs mit einer Glasglocke überdeckt; es beschlagen sich alsbald die Wände mit Wassertropfen, diese fliessen zusammen und können in einer untergestellten Schale aufgefangen werden. Es bildet sich ferner beim Verbrennen des Knallgases, bei der Reduction der Metalloxyde mittelst Wasserstoffgas, und bei der Verbrennung organischer Körper.

Eigenschaften. Das Wasser ist bei gewöhnlicher Temperatur tropfbarflüssig, im reinen Zustande geruch- und geschmacklos, doch kommt es in der Natur nie rein vor. Es erscheint in dünneren Schichten farblos, in grösseren Massen mit grünblauer Farbe. Sein spec. Gewicht ist = 1 und hat ein 770mal höheres Gewicht, als die atmosphärische Luft. Unter 0° C. (= 0° R.) abgekühlt wird es fest, es gefriert (Eisbildung), dehnt sich hiebei beträchtlich aus, woher es kommt, dass mit Wasser gefüllte Gefässe beim Gefrieren zerspringen. Bei + 4° C. (= 3,2° R.) besitzt das Wasser seine grösste Dichtigkeit, d. h. es nimmt bei dieser Temperatur den kleinsten Raum ein. Das Wasser verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur, und zwar um so rascher, je weniger Wasserdampf die umgebende Luft gerade enthält, und je höher die Temperatur ist. Bei einer Temperatur von 100° C. (= 80° R.) fängt es an zu sieden, und verwandelt sich unter der Erscheinung des Kochens vollständig in Dampf. Die Temperatur, bei der das Sieden d. h. die Dampfbildung stattfindet, wechselt je nach dem Druck, der auf der Oberfläche des Wassers lastet; so beginnt das Wasser bei schwächerem Luftdruck, z. B. auf hohen Bergen schon bei einer Temperatur zu sieden, die unter 100° C. liegt, während es bei einem erhöhten Luftdrucke erst über 100° siedet.

Das auf der Erde vorkommende Wasser ist, wie schon bemerkt, kein vollkommen reines Wasser, sondern enthält mehr oder weniger gasförmige Stoffe und andere fremde Substanzen aufgelöst, welche demselben seinen verschiedenen Geschmack und seine verschiedenen Eigenschaften verleihen.

Regenwasser. Regenwasser ist fast reines Wasser. Es enthält an fremden Bestandtheilen aufgelöst: atmosphärische Luft, Kohlensäure, Chlorwasserstoffsäure, nach Gewittern Salpetersäure sowohl im freien als im gebundenen Zustande, Ammoniak in Verbindung mit Salpetersäure oder Kohlensäure, endlich Spuren anderer Salze und ausserdem Staub. Ebenso rein, wie das Regenwasser ist das durch Schmelzen des Schnees entstandene Wasser.

Quell- und Flusswasser. Die Wasser unserer Quellen, Bäche und Flüsse sind selten frei von fremden Beimengungen, weil sie bevor sie zu Tage kommen, Schichten von Mineralstoffen durchdringen, und unter Vermittlung von Kohlensäure mehr oder weniger von diesen Substanzen auflösen. Quell- und Flusswasser enthalten an gasförmigen Bestandtheilen: die Bestand-

---

aus dem Steinkohlentheer abgeschiedene flüssige Kohlenwasserstoffverbindung.

theile der atmosphärischen Luft, und Kohlensäure sowohl im gebundenen und halbgebundenen, als auch im freien Zustande; an festen Körpern: kohlensauren Kalk, kohlensaure Bittererde, schwefelsaure Kalkerde (Gyps), Chlorcalcium und Chlormagnesium, Alkalisalze, Ammoniaksalze, salpetersaure Salze, in unbedeutender Menge Alaunerde und Kieselsäure, in sehr geringer Menge Jod, und endlich organische Stoffe.*

Trinkwasser.

Die Trinkwasser verdanken ihren erfrischenden Geschmack der Kohlensäure, und den darin enthaltenen Salzen. Im Allgemeinen soll ein gutes Trinkwasser frisch, klar und geruchlos sein, nicht unangenehm schmecken und nicht zu viele feste Stoffe gelöst enthalten. Man unterscheidet in dieser Beziehung harte und weiche Wasser.

Harte und weiche Wasser.

Harte Wasser nennt man solche, welche eine grössere Menge Kalk- und Bittererdesalze aufgelöst enthalten, während die weichen Wasser einen geringeren Gehalt dieser Salze enthalten. In hartem Wasser können Hülsenfrüchte (Erbsen, Linsen, Bohnen) nicht weich gekocht werden, ein solches Wasser kann für viele gewerbliche Verrichtungen, bei welchen Seife verwendet wird, z. B. zum Waschen, zum Entfetten der Wolle, zum Walken der Tuche, zum Leimen des Papiers mit Harzseife, zum Schönen in der Türkischrothfärberei u. s. w. nicht benutzt werden, weil die im Wasser enthaltenen Kalk- und Bittererdesalze die Seife zersetzen.

Einfluss harter Wasser.

Hartes Wasser ist ferner von nachtheiligem Einfluss beim Bierbrauen und zeigt ein sehr verschiedenes Verhalten gegen Farbstoffe, was in der Färberei sehr zu beachten ist. Versuche in Färbereien mit verschiedenen Farbstoffen haben dargethan, dass kohlensauren Kalk und Bittererde haltige Wasser lebhaftere Farben hervorbrachten, während ein Gehalt an Gyps die Ausziehung des Farbstoffs hinderte und das Feuer der Farbe verminderte. Aus diesem Grunde wird auch in der Türkischrothfärberei zur Hervorbringung feuriger Nuancen, wo nicht sehr kalkhaltige Wasser zu haben sind, Kreide (kohlensaurer Kalk) zugesetzt.

Verhalten beim Verdunsten,

Die Quell- und Flusswasser verlieren durch Verdunstung ohne Erwärmung nicht nur ihre ungebundene Kohlensäure, sondern auch ihre halbgebundene, d. i. die Menge, welche die einfach kohlensauren Salze zu ihrer Lösung und zur Bildung doppelt kohlensaurer Salze nöthig haben. Erstere entweicht schon zum grössten Theil durch bloses Schütteln, letztere durch Verdunstung bei längerem Stehen oder durch schwaches Erwärmen, unter Bildung einfach kohlensaurer Salze; daher die Kalkkrusten in Wasserflaschen, und die Ursache, warum das Wasser der Flüsse und Bäche die von Quellen genährt werden, beim Fliessen mehr oder weniger weich geworden ist.

beim Kochen.

Beim Kochen verlieren die Quell- und Flusswasser ihre halbgebundene Kohlensäure vollständig, wobei sich die Salze, die im Ueberschuss von Kohlensäure gelöst waren, mit den in Wasser schwerlöslichen Salzen abscheiden, und sich an dem Boden und den Wänden der Kochgefässe als sogenannter Kesselstein ansetzen. Es sind dies die kohlensauren Salze der Kalk- und Bittererde, die schwefelsaure Kalkerde, und ausser diesen etwas Alaunerde und Kieselerde.

Kesselstein.

Nachtheile desselben.

Die Kesselsteinbildung vermindert in den Kesseln das Wärmeleitungsvermögen der Kesselwände, und vergrössert dadurch den Verbrauch an Brennmaterial. Ausserdem, dass Kessel die mit Kesselsteinkrusten bedeckt sind, eine grössere Wärmezufuhr zur Erhitzung ihres Inhalts bedürfen, und in Folge der höheren Temperatur schneller der Zerstörung anheimfallen, beschwerlich zu reinigen sind und bei der Reinigung leicht beschädigt werden, will man auch in der Bildung des Kesselsteins die Ursache von Dampfkesselexplosionen gefunden haben.

Mittel die Kesselsteinbildung zu verhindern.

Man hat daher verschiedene Mittel empfohlen, die Entstehung und das feste Ansetzen des Kesselsteins zu verhindern oder bereits gebildete Krusten ohne Schaden für die Erhitzungsgefässe zu beseitigen. Ihre Wirkungsweise ist entweder eine mechanische oder eine chemische; man findet unter ihnen aber auch solche, bei denen die chemischen Wirkungen eine untergeordnete Rolle spielen, und mehr oder weniger durch mechanische Einwirkungen die Kesselsteinbildung verhindern.

Mechanisch wirkende.

Zu den mechanisch wirkenden Mitteln gehören: Thon, Glasscherben, Eisenblechabfälle, Drahtgewebe und Sägespähne; ferner Kartoffeln, Dextrin, Syrup, Kleie, Cichorienwurzel und Farbholzextrakte; endlich Anstriche aus fetten und theerartigen Substanzen, wozu Gemenge von Fett, Graphit und Holzkohlenpulver, mit Oel oder Theer angerieben, empfohlen werden. Ihre Wirkung beruht entweder auf der hervorgebrachten Reibung, wodurch ein festes Ansitzen von Kesselstein unmöglich wird; oder sie verhindern, theils durch ihre schleimige Beschaffenheit, theils durch ihr schleimigwerden, eine feste Ablagerung der ausgeschiedenen Salztheilchen; oder sie vermindern die Adhäsion an den Kesselwänden und erschweren dadurch die Bildung von Kesselstein.

Chemische Mittel.

Die chemischen Mittel, die zur Verhütung der Kesselsteinbildung und zur Entfernung schon gebildeter Krusten in Anwendung kommen, sind: kohlensaures Natron (Soda), kohlensaures Kali (Potasche), Aetzkali, Aetznatron, Kalk, Chlorbarium mit etwas Salzsäure, kohlensaures, salpetersaures und essigsaures Ammoniak, Chlorammonium (Salmiak), das Einfach-Chlorzinn (Zinnsalz) und gelbes Pech; ferner gehören hieher gerbsäurehaltige Substanzen wie Eichenrindenextrakt, Eichenholzscheite, Sägespähne von Eichenholz, Mahagoniholzspähne, Galläpfel, Gerberlohe, Katechu und Tormentillwurzel, obwohl diesen neben ihrer chemischen eine mehr mechanische Wirkung zukommt.

Sie wirken zerlegend auf die im Wasser gelösten Salze.

Das wohlfeilste Mittel dieser Gruppe ist das kohlensaure Natron (Soda), dessen chemische Wirkung sich dadurch äussert, dass es eine Zerlegung des im Wasser enthaltenen Gypses bewirkt, und ihn in unlöslichen, pulverförmig sich abscheidenden kohlensauren Kalk verwandelt, indem die Schwefelsäure an das Natron, die Kohlensäure an den Kalk tritt. Das kohlensaure Natron wirkt aber auch auf die in freier Kohlensäure gelösten kohlensauren Salze zerlegend, indem es diesen ihre halbgebundene Kohlensäure entzieht und als einfach kohlensaure Salze fällt. Eine wässerige Lösung von kohlensaurem Natron dient auch zur Reinigung bereits mit Krusten bedeckter Kessel, indem sie beim Kochen den Gyps auf die angegebene Weise zerlegt und dadurch die zusammenhängende Masse zerstört. Auf dieselbe Weise wirken die Potasche und die Aetzalkalien, sind aber für eine praktische Anwendung zu theuer.

Ein weiteres, obwohl nicht sehr in Aufnahme gekommenes Mittel ist der Kalk, da dieser nur die in freier Kohlensäure gelösten Salze fällt, während er für den Gyps des Wassers unwirksam bleibt.

Chlorbarium mit etwas Salzsäure wirken auf die Weise, dass das Chlorbarium aus dem Gyps schwefelsauren Baryt erzeugt, während die Salzsäure den kohlensauren Kalk auflöst.

Der Salmiak, der auch statt Soda zur Verhütung des Kesselsteins Anwendung findet, wirkt beim Kochen eines kohlensauren Kalk und Gyps haltigen Wassers, auf den zuerst sich ausscheidenden kohlensauren Kalk ein; es bildet sich lösliches Chlorcalcium und kohlensaures Ammoniak. Letzteres wirkt zerlegend auf den gleichzeitig vorhandenen

Gyps, und fällt unter Bildung von schwefelsaurem Ammoniak, kohlensauren Kalk.

Andere Ammoniakverbindungen, sowie das Zinnsalz sind zu theuer, um eine praktische Anwendung zu finden, dagegen wird gelbes Pech als ein vorzügliches Mittel zur Entfernung des gebildeten Kesselsteins empfohlen. Seine Anwendung beruht auf der Bildung einer fetten Säure, welche die kohlensauren Salze des Kesselsteins zersetzt, so dass dieser theils als Schlamm, theils in Stücken abgelöst zu Boden fällt.

Was endlich die gerbsäurehaltigen Substanzen betrifft, die als kesselsteinverhindernde Mittel benützt werden, so beruht ihre chemische Wirkung darauf, dass ihre Gerbsäure die Bildung von gerbsaurem Kalk veranlasst, der sich als schlammiger, an den Kesselwänden nicht anhängender Niederschlag ausscheidet.

Auf dem Verhalten harter Wasser zu Seife beruht sog. Härtebestimmung.

Wir haben bereits weiter oben den nachtheiligen Einfluss kennen gelernt, den harte Wasser bei verschiedenen gewerblichen Verrichtungen ausüben, und dass namentlich die Kalk- und Bittererdesalze es sind, die auf Seife eine zersetzende Wirkung ausüben. Man bedient sich daher, um für gewerbliche Zwecke die Härte eines Wassers kennen zu lernen, einer weingeistigen Seifenlösung. Dieses Verfahren beruht darauf, dass eine solche Seifenlösung mit reinem Wasser geschüttelt einen längere Zeit bleibenden Schaum erzeugt, während ein hartes Wasser, weil durch die in diesem enthaltenen Salze die Seife zersetzt wird, eine grössere Menge Seifenlösung erfordert, bis die erwähnte Schaumbildung eintritt. Aus der Menge der verbrauchten Seifenlösung erfährt man alsdann die Menge der in einem Wasser enthaltenen seifezersetzenden Salze oder, was dasselbe ist, seine Härte (Härtebestimmung).

Man nennt die Härte eines Wassers, die von den in überschüssiger Kohlensäure gelösten kohlensauren, durch Kochen entfernbaren Salzen herrührt: wechselnde oder veränderliche Härte; diejenige aber, die von den schwefelsauren Salzen und Chlorverbindungen kommt: bleibende Härte; beide zusammen: die Gesammthärte.

Mineralwässer.

Die Mineralwässer oder Mineralquellen enthalten eine weit grössere Menge fremder Stoffe aufgelöst. Man nennt Sauerwasser oder Säuerlinge solche, die sich durch einen grossen Gehalt an Kohlensäure auszeichnen; Stahlwasser, die als vorherrschend wirksamen Bestandtheil Eisenoxydul enthalten; Bitterwasser, die hauptsächlich Bittererdesalze führen, und Schwefelwasser, die durch ihren Geruch nach faulen Eiern sich auszeichnen.

Salzsoolen und Thermen.

Solche Quellen, die vorzugsweise Kochsalz enthalten, und aus welchen dieses gewonnen wird, heissen Salzsoolen; solche, deren Temperatur + 70—90° C. (= 56—72° R.) und mehr beträgt, heisse Quellen oder Thermen.

Meerwasser.

Das Meerwasser enthält 3—4 Procent Salze aufgelöst, von denen das Kochsalz allein 2,5 Procent ausmacht.

Reinigung d. Wassers: durch Filtration,

Um Fluss- und Brunnenwasser, die in der Nähe bewohnter Orte trübe geworden sind, für gewerbliche und häusliche Zwecke zu reinigen, bedient man sich der sog. Filtrirapparate. Hiezu dienen grober und feiner Flusssand, gröblich gepulverte Pflanzen- und Thierkohle, Thon, poröse Steine, künstliche poröse Steine, Wolle u. s. w., auf die in eigenen Gefässen oder Behältern das Wasser fliesst, das beim Durchsickern seine schlammigen Bestandtheile, sowie auch aufgelöste organische und salzartige Substanzen zwischen den Filtrirstoffen zurücklässt. Diese Operation nennt man das Filtriren. In neuerer Zeit wendet man

auch für den kleineren Bedarf in den Gewerben und in der Haushaltung eigens präparirte Filtrirbälle von plastischer Kohle mit Kautschukschläuchen zur Filtration des Wassers mit Vortheil an.

durch chemisch wirkende Mittel, Zu den chemisch wirkenden Mitteln, die zur Reinigung trüber und harter Wasser Anwendung finden, gehören der Alaun und der Kalk. Ersterer dient namentlich zur Reinigung trüber mit organischen Substanzen verunreinigter Wasser, letzterer, um hartes Wasser weich zu machen. Der Kalk, den man als Kalkwasser oder Kalkmilch dem Wasser zusetzt, äussert seine chemische Wirkung dadurch, dass dieser dem Wasser seine halbgebundene Kohlensäure entzieht, kohlensauren Kalk bildet und dadurch die Ausscheidung des in freier Kohlensäure gelösten kohlensauren Kalks bewirkt.

durch Destillation. Zur Darstellung chemisch reinen Wassers bedient man sich der Destillirapparate, und verwendet hiezu Regen- oder Brunnenwasser. Man verwandelt hiebei das Wasser in Dampf und verdichtet denselben durch Wärmeentziehung in passenden Kühlvorrichtungen wieder zu Wasser. Da man grosse Mengen destillirtes Wasser gebraucht, so stellt man dieses in grossen Destillationsapparaten dar. Ein solcher Apparat, Fig. 12, besteht aus einer kupfernen Blase A, die in einen aus Backsteinen gemauerten Ofen eingesetzt ist. Der Hut oder Helm B aus Zinn oder Kupfer passt genau auf A und steht mit seinem Rohr b in Verbindung mit dem Schlangenrohr c, das in dem Kühlfass K befestigt, mit kaltem Wasser umgeben ist. Die durch das Schlangenrohr streichenden Dämpfe werden hiedurch abgekühlt, verdichtet, und fliessen aus der Mündung a als destillirtes Wasser in das untergestellte Gefäss. Da das Wasser des Kühlgefässes durch die sich verdichtenden Dämpfe sehr erwärmt wird, so leitet man von Zeit zu Zeit aus einem Wasserbehälter durch die Trichterröhre d frisches Wasser auf den Boden des Kühlfasses, wodurch das erwärmte bei e abfliesst, das man um Brennmaterial zu ersparen, zur Speisung der Destillirblase benutzt. Für kleinere Mengen Wasser oder für Flüssigkeiten, welche die Metalle angrei-

Fig. 12.

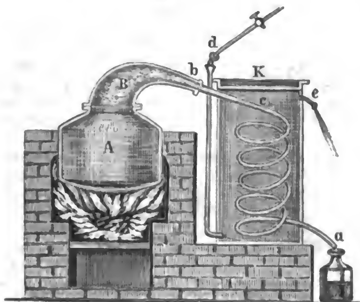
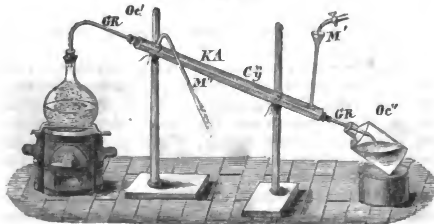



Fig. 13.



fen, wählt man Glasgefässe zur Destillation (Retorten oder Kolben), und statt des Kühlfasses den Liebig'schen Kühlapparat KA, Fig. 13. Dieser besteht aus einem hohlen, gläsernen oder metallenen Cylinder Cy, in welchem das Glasrohr GR eingeschlossen ist, das an beiden Enden des Cylinders herausragt. Die Retorte oder der Kolben wird an der oberen Oeffnung Oe' mit der Glasröhre verbunden, aus der unteren Oeffnung Oe'' fliessen die in der Röhre verdichteten Dämpfe ab. Durch die Trichterröhre M' fliesst in den hohlen Cylinder Cy zur Abkühlung der Dämpfe fortwährend kaltes Wasser zu, das erwärmte Wasser steigt in die Höhe und fliesst bei M'' ab.

Das destillirte oder reine Wasser ist farb-, geruch- und geschmacklos, und hinterlässt beim Verdampfen keinen Rückstand. Destillirtes Wasser.

Das Wasser ist das Lösungsmittel für eine sehr grosse Anzahl von Körpern. Manche Körper brauchen viel Wasser, um sich darin aufzulösen, andere sind leichter löslich, wieder andere ziehen schon, wenn sie an der Luft liegen, aus dieser den Wasserdampf an, und lösen sich in diesem Wasser auf; diese letzteren nennt man zerfliessliche, wie Chlorcalcium, Kali u. s. w. Die Menge eines Körpers, die durch das Wasser gelöst wird, ist in der Regel abhängig von der Temperatur, sie ist grösser, wenn die Auflösung in der Wärme, als wenn sie in der Kälte stattfindet, daher es auch kommt, dass eine in der Wärme gesättigte Lösung beim Erkalten einen Theil des gelösten Körpers wieder abscheidet. Eine Lösung ist gesättigt, wenn das Lösungsmittel so viel eines Körpers gelöst enthält, als es überhaupt aufzunehmen vermag; sie heisst concentrirt, wenn sie sich diesem Punkte nähert, im Gegentheile verdünnt. Wasser als Lösungsmittel. Zerfliessliche Stoffe.

Das Wasser löst auch Gase auf, oder, wie man sagt, sie werden davon absorbirt. Das Auflösungsvermögen des Wassers für Gase vergrössert sich, je niederer die Temperatur des Wassers und je grösser der Druck ist, den das nicht gelöste Gas auf die Lösung ausübt.

Das Wasser, obschon man es gewöhnlich für chemisch indifferent hält, geht doch oft sehr leicht und mit vielen Körpern Verbindungen ein, indem es bald die Rolle der Säure, bald die der Base übernimmt. Solche Verbindungen nennt man, wie bereits bekannt, Hydrate; das in diesen enthaltene chemisch gebundene Wasser, Hydratwasser. Hydratwasser.

Auch mit vielen Körpern verbindet sich das Wasser, wenn diese aus ihrer wässrigen Lösung in Krystallen sich abscheiden. Dieses Wasser führt den Namen Krystallwasser. Manche wasserhaltige Krystalle, wie das schwefelsaure Natron (Glaubersalz), verlieren ihr Krystallwasser schon bei gewöhnlicher Temperatur in trockener Luft, und zerfallen in ein lockeres Pulver, ohne dass dadurch die Natur der chemischen Verbindung eine Aenderung erleidet. Man nennt sie verwitternde Stoffe, den Vorgang: das Verwittern. Wird aber mit Entziehung des chemisch gebundenen Wassers eine chemische Verbindung zersetzt, ist das chemisch gebundene Wasser zum Bestehen einer chemischen Verbindung nöthig, ohne welches sie nicht bestehen kann, so nennt man ein solches Wasser Constitutionswasser. Krystallwasser. Verwitternde Stoffe. Constitutionswasser.

Das Wasser findet in den Gewerben eine sehr ausgedehnte Anwendung, und ist das allgemeinste Auflösungsmittel für die verschiedenen festen, flüssigen und gasförmigen Körper. Ausserdem benutzt man es zur Darstellung des Wasserstoffs, zum Entschwefeln der Kohks, und zur Erzeugung eines Leuchtgases mit ausgezeichneter Leuchtkraft (Hydro-Carbon-Gas). Gewerbliche Anwendung.

## Wasserstoffhyperoxyd. $HO_2$.

Vorkommen. Das Wasserstoffhyperoxyd kommt nie in der Natur vor und lässt sich auch nicht unmittelbar aus seinen Elementen darstellen.

Eigenschaften. Das Wasserstoffhyperoxyd ist eine syrupartige, farblose Flüssigkeit, von eigenthümlichem Geruch und zusammenziehendem Geschmack. Bei + 15° C. (= 12° R.) zersetzt es sich in gewöhnliches Wasser und Sauerstoffgas; bei höherer Temperatur unter Explosion begleitet von Wärme- und Lichtentwicklung. Viele Körper, wie fein zertheiltes Silber, Gold, Platin oder Manganhyperoxyd, Bleioxyd u. s. w. veranlassen dieselbe Zersetzung, wenn sie mit Wasserstoffhyperoxyd in Berührung kommen. Es gibt an viele Stoffe leicht einen Theil seines Sauerstoffs ab, wirkt kräftig oxydirend und bleichend.

Darstellung. Am besten gelingt die Darstellung des Wasserstoffhyperoxyds, wenn man Bariumhyperoxyd in kaltem Wasser vertheilt und mit der nöthigen Menge Salzsäure zusammenbringt ($BaO_2 + HCl = BaCl + HO_2$). So einfach jedoch diese Darstellungsweise erscheint, so umständlich und mühsam ist sie in Wirklichkeit.

Gewerbliche Anwendung. Könnte das Wasserstoffhyperoxyd leicht und wohlfeil dargestellt werden, so würde es als Bleichmittel ohne Zweifel eine ausgedehnte Anwendung in den Gewerben finden. Bis jetzt hat man es angewandt, um auf alten schwarz gewordenen Oelgemälden die frühere Farbe wieder herzustellen. Die Ursache des Schwarzwerdens liegt nämlich meistens in der Bildung von Schwefelblei, das beim Waschen mit Wasserstoffhyperoxyd oxydirt, und in schwefelsaures Bleioxyd übergeführt wird.

## Stickstoff. N.

Vorkommen. Der Stickstoff kommt in beträchtlicher Menge in der atmosphärischen Luft vor. Er findet sich ferner an andere Elemente chemisch gebunden in der Salpetersäure, in dem Ammoniak, und macht einen wesentlichen Bestandtheil der meisten Thier- und Pflanzenstoffe aus.

Eigenschaften. Der Stickstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas. Sein spec. Gewicht ist 0,9713. Bis jetzt konnte es noch nicht zu einer Flüssigkeit verdichtet werden. Es ist nicht brennbar, brennende Körper verlöschen darin augenblicklich, zum Athmen ist es untauglich.

Darstellung. Die Darstellung des Stickstoffs geschieht auf einfache Weise, indem man der atmosphärischen Luft ihren Sauerstoff durch Körper entzieht, die mit demselben leicht Verbindungen eingehen und den Stickstoff zurücklassen. Dies erfolgt, wenn man unter einer mit Wasser abgesperrten grossen Glasglocke Phosphor verbrennt. Der verbrennende Phosphor verbindet sich mit dem Sauerstoff der eingeschlossenen Luft zu Phosphorsäure, die sich im Wasser löst, und lässt den Stickstoff zurück. Das so erhaltene Stickstoffgas ist aber nicht rein, denn es enthält noch die in der atmosphärischen Luft befindliche Kohlensäure und ausserdem noch unverzehrten Sauerstoff.

Durch Verbrennen von Phosphor in abgesperrter Luft,

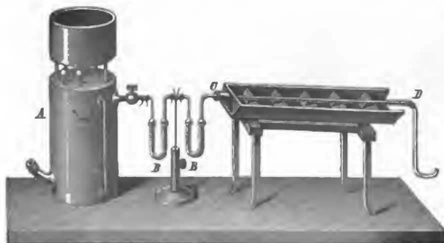
Auch andere brennende Körper entziehen der atmosphärischen Luft den Sauerstoff, und lassen, wenn die Verbrennung in einem abgeschlossenen Raume erfolgt, Stickstoffgas zurück, vorausgesetzt, dass das Verbrennungsproduct nicht dem Stickstoffgase beigemengt bleibt, oder doch leicht von diesem getrennt werden kann.

durch Leiten Eine ähnliche Methode, der atmosphärischen Luft Sauerstoff zu entziehen, besteht darin, Luft über glühendes Kupfer zu leiten. Der

von Luft über glühendes Kupfer,

Sauerstoff vereinigt sich dabei mit dem Kupfer, es bildet sich Kupferoxyd, der Stickstoff entweicht und kann in der pneumatischen Wanne aufgefangen werden. Um aber das Stickstoffgas ganz rein zu erhalten, muss die Luft, bevor sie durch die Röhre CD, Fig. 14, über das glühende Kupfer streicht, von Kohlensäure und Wasserdampf befreit werden. Dies erreicht man, wenn die Luft aus einem Gasbehälter A vorher durch Röhren BB geleitet wird, von denen die eine zur Aufnahme der Kohlensäure, Stücke von Kalihydrat, die andere zur Zurückhaltung des Wasserdampfes, mit concentrirter Schwefelsäure getränkten Bimsstein enthält.

Fig. 14.




So wie der Phosphor, das Kupfer, der atmosphärischen Luft Sauerstoff entziehen, bewirken dasselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur auch einige organische Körper, so namentlich eine Auflösung von Pyrogallussäure in Kali.

durch Einwirkung von Chlor auf Ammoniak,

Ein anderes Verfahren, dessen man sich häufig bedient, um Stickstoffgas darzustellen, besteht darin, dass man Chlorgas durch eine wässerige Lösung von Ammoniak (Salmiakgeist) leitet. Das Ammoniak, eine Verbindung des Stickstoffs mit dem Wasserstoff wird nämlich durch Chlor zersetzt, indem das Chlor sich mit dem Wasserstoff zu Chlorwasserstoffsäure vereinigt, und den Stickstoff (ausserdem aber auch wechselnde Mengen Sauerstoff) in Freiheit setzt. Die entstandene Chlorwasserstoffsäure tritt mit dem überschüssig vorhandenen Ammoniak in Verbindung und bildet chlorwasserstoffsaures Ammoniak (Salmiak), welches in der Flüssigkeit gelöst zurückbleibt. Bei diesem Verfahren ist vor Allem dafür zu sorgen, dass Ammoniak stets im Ueberschusse vorhanden ist, weil sich sonst in Folge der Einwirkung des Chlors auf den gebildeten Salmiak, eine höchst gefährliche Verbindung, nämlich der äusserst leicht und furchtbar explodirende Chlorstickstoff, bilden würde.

aus salpetrigs. Ammoniak.

Das Stickstoffgas kann auch sehr rein und in grosser Menge erhalten werden, wenn man eine concentrirte Lösung von salpetrigsaurem Ammoniak zum Kochen erhitzt. Diese Verbindung zerfällt beim Erwärmen der Lösung in Wasser und Stickstoff, der unter Aufbrausen entweicht.

## Atmosphärische Luft.

Physikalische Eigenschaften.

Die atmosphärische Luft ist unter allen Verhältnissen ein Gas. Das spec. Gewicht der Luft = 1 dient als Einheit zur Bestimmung der spec. Gewichte anderer Gase; sie ist 773mal leichter als Wasser und 10513,5mal leichter wie Quecksilber.

Zusammen-

Die atmosphärische Luft ist keine chemische Verbindung, sondern

setzung der atmosph. Luft.

nur ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff. Ausser den beiden wesentlichen Bestandtheilen, Stickstoff und Sauerstoff enthält die Luft kleine Mengen von Kohlensäure, wechselnde Mengen von Wasserdampf und Ozon, Spuren von Ammoniak und Salpetersäure. Endlich führt sie noch mit sich Staub und Keime von Pflanzen und niederen Thieren. Sie enthält in 100 Raumtheilen 20,9 Raumtheile Sauerstoff und 79,1 Raumtheile Stickstoff; in 100 Gewichtstheilen 23,1 Theile Sauerstoff und 76,9 Theile Stickstoff. Zahlreiche Untersuchungen haben das übereinstimmende Resultat geliefert, dass die atmosphärische Luft auf allen Punkten der Erdoberfläche, zu verschiedenen Tages- und Jahreszeiten Sauerstoff und Stickstoff stets in dem angegebenen Verhältniss enthält, während der Gehalt an Kohlensäure, Wasserdampf und anderer Gase ein ziemlich wechselnder ist.

Verhalten d. Luft zu Wasser.

Die Luft wird vom Wasser in geringer Menge absorbirt. Versuche, die mit der in Wasser gelösten atmosphärischen Luft angestellt wurden, haben erwiesen, dass diese nicht mehr die Zusammensetzung der gewöhnlichen Luft besitze, sondern mehr Sauerstoff enthält, und zwar in 100 Raumtheilen 34,9 Sauerstoff und 65,1 Stickstoff. Diese Thatsache liefert den Beweis, dass die Luft keine chemische Verbindung ist, sondern nur ein mechanisches Gemenge; denn wäre die Luft wirklich eine chemische Verbindung, so müsste die vom Wasser absorbirte Luft genau die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft besitzen. Die Ursache der grösseren Menge von Sauerstoff in der vom Wasser absorbirten Luft liegt in den verschiedenen Löslichkeitsverhältnissen des Stickstoffs und Sauerstoffs in Wasser, ein Umstand, der für die in Wasser lebenden Thiere von hoher Bedeutung ist.

Chemische Eigenschaften.

Die chemischen Eigenschaften der atmosphärischen Luft beruhen vorzüglich auf ihrer oxydirenden Kraft. Obgleich jedem Bestandtheile der Luft seine Bedeutung zukommt, so ist es doch von allen der Sauerstoff, der die wichtigste Rolle spielt; denn ohne Sauerstoff würden wir nicht leben können, ohne Sauerstoff würde ein brennbarer Körper nicht brennen. Das Athmen der Thiere und Menschen, der Lebensprocess der Pflanzen, der Verbrennungsprocess, die verschiedenen Vorgänge bei der Oxydation, bei dem Rosten der Metalle, bei dem Bleichen pflanzlicher und thierischer Farbstoffe, der Gährung und Verwesung lassen sich nur aus der Wirkung des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft erklären.

Luftfiltration als Conservirungsmittel.

Die in der Luft befindlichen Keime sind die Ursache der in gewissen Substanzen sich entwickelnden Gährung oder Fäulniss. In neuster Zeit hat man nun als Conservirungsmittel gährungsfähiger Substanzen die Filtration der Luft empfohlen. Hierzu verwendet man Baumwolle, deren Wirkung darauf beruht, dass durch dieselbe die in der Luft befindlichen Keime, welche allein die Gährung und Schimmelbildung hervorzurufen vermögen, zurückgehalten werden. Gekochte Substanzen, wie eingemachte Früchte, Fruchtsäfte, Milch, Eigelb, Fleisch u. s. w. heiss mit Baumwolle verschlossen, bleiben daher unter derselben gegen jede Art von Gährung, Fäulniss oder Schimmelbildung völlig geschützt.

## Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff.

Verbindungen des

Der Stickstoff verbindet sich mit Sauerstoff in fünf Verhältnissen. Die Namen und Formeln derselben sind folgende:

| | | |
|---|---|---|
| Stickstoffoxydul | NO | Stickstoffs mit Sauerstoff. |
| Stickstoffoxyd | $NO_2$ | |
| Salpetrige Säure | $NO_3$ | |
| Untersalpetersäure | $NO_4$ | |
| Salpetersäure | $NO_5$. | |

Zwei von diesen Verbindungen sind Säuren, nämlich die Salpetersäure und die salpetrige Säure, die anderen sind indifferent.

## Salpetersäure. $NO_5$.

Die wasserfreie Salpetersäure bildet farblose, glänzende Krystalle. Sie schmilzt bei 30° C. (= 24° R.), fängt bei 45° C. (= 36° R.) unter theilweiser Zersetzung an zu sieden und zerfällt stärker erhitzt in Sauerstoff und Untersalpetersäure. Sie zerlegt sich ungemein leicht, selbst in verschlossenen Glasröhren, wobei diese zertrümmert werden. Eigenschaften.

Man erhält die wasserfreie Salpetersäure durch Einwirkung von trocknem Chlorgas auf geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd. Hierbei wird unter Entwicklung von Sauerstoffgas, Chlorsilber gebildet und die wasserfreie Salpetersäure in Krystallen abgeschieden ($AgO,NO_5 + Cl = AgCl + NO_5 + O$). Darstellung.

### Verbindungen der Salpetersäure mit Wasser.

Die wasserfreie Salpetersäure bildet mit Wasser zwei Verbindungen, das erste Hydrat der Salpetersäure $NO_5,HO$ und das zweite Hydrat $NO_5,4HO$. Hydrate der Salpetersäure.

## Salpetersäurehydrat. $NO_5,HO$.

Die Salpetersäure findet sich in der Natur nicht im freien Zustande, wohl aber verbunden mit Kali, Natron, Kalk in grosser Menge und bildet damit den Kali-, Natron- und Kalksalpeter. In Verbindung mit Ammoniak kommt sie nach Gewittern im Regenwasser vor. Vorkommen.

Das erste Hydrat der Salpetersäure $NO_5,HO$ oder die sogenannte concentrirte Salpetersäure von 1,55 spec. Gewicht ist in reinem Zustande eine wasserhelle Flüssigkeit, stösst an der Luft weisse Dämpfe aus, hat einen eigenthümlichen Geruch und zerstört organische Substanzen. Die Haut, überhaupt thierische Gewebe werden von ihr gelb gefärbt *). Bei + 86° C. (= 68,8° R.) fängt sie an zu sieden und destillirt unter theilweiser Zersetzung. Unter dem Einflusse des Lichtes erleidet sie dieselbe Zersetzung, zerfällt in Sauerstoff und Untersalpetersäure und wird dadurch gelb gefärbt. Leitet man die Säure in Dampfform durch ein glühendes Porzellanrohr, so wird sie vollständig in Stickstoff und Sauerstoff zerlegt. Entzieht man ihr durch Körper, die eine grosse Verwandtschaft zum Wasser haben, wie concentrirte Schwefelsäure, das Hydratwasser, so wird sie gleichfalls zersetzt. Bei — 50° C. (= 40° R.) wird sie fest. Eigenschaften des 1. Hydrats.

*) Um die gelben Salpetersäureflecken von den Händen zu entfernen, wird empfohlen die Haut mit Schwefelammonium, das mit etwas Kalilauge versetzt worden ist, zu befeuchten, wodurch die abgestorbene Hautpartie sich in eine seifige Masse verwandelt, die durch Reiben mit Sand vollständig beseitigt werden kann.

*Rauchende Salpeters.* Das Salpetersäurehydrat besitzt eine grosse Verwandtschaft zum Wasser, daher das Rauchen in feuchter Luft.

*Eigenschaften des 2. Hydrats.* Das zweite Hydrat der Salpetersäure $NO_5,4HO$ entsteht beim Vermischen des ersten Hydrats mit der nöthigen Menge Wasser unter bedeutender Erwärmung. Farblose Flüssigkeit von 1,42 spec. Gewicht. An der Luft raucht es nicht, durch den Einfluss des Lichtes und beim Erwärmen bis zum Sieden wird es nicht zersetzt und destillirt bei + 123° C. (= 98,4° R.).

Mit Wasser lässt sich das erste und zweite Hydrat der Salpetersäure in allen Verhältnissen mischen und stellt dann die verdünnte Salpetersäure dar.

*Darstellung des ersten Hydrats.* Um das erste Hydrat der Salpetersäure darzustellen, bedient man sich gewöhnlich des salpetersauren Kalis (Salpeter), oder des im Handel in reichlicher Menge vorkommenden, billigeren, salpetersauren Natrons (Natron- oder Chilisalpeter), die durch Schwefelsäure zersetzt werden.

Fig. 15.



Im Kleinen gewinnt man die Salpetersäure in Apparaten, wie Fig. 15 einen solchen zeigt. Zu ihrer Gewinnung übergiesst man in einer Retorte 100 Th. gröblich gepulverten Salpeter mit 97 Theilen englischer Schwefelsäure und erwärmt das Gemenge in einer Sandkapelle. Die Salpetersäure hierbei in Freiheit gesetzt, destillirt über und verdichtet sich in dem vorgelegten Kolben, der durch fortwährendes Auffliessen von Wasser kalt erhalten wird.

Bei der Destillation von salpetersaurem Kali mit Schwefelsäure, verbindet sich die Schwefelsäure mit dem Kali zu zweifach schwefelsaurem Kali, das in der Retorte zurückbleibt, während die Salpetersäure, hierdurch in Freiheit gesetzt, überdestillirt.

Der Vorgang wird durch nachstehende Formelgleichung veranschaulicht:

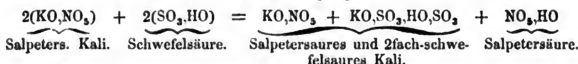


$$\underbrace{KO,NO_5}_{\text{Salpeters. Kali.}} + \underbrace{2SO_3,HO}_{\text{Schwefelsäure.}} = \underbrace{KO,SO_3,HO,SO_3}_{\text{2fach-schwefels. Kali.}} + \underbrace{NO_5,HO}_{\text{Salpetersäure.}}$$

Würde man nur halb so viel Schwefelsäure anwenden, also gerade so viel, als hinreichend wäre, mit dem Kali des Salpeters ein neutrales Salz zu bilden, so würde doch das saure Salz entstehen, die Hälfte des Salpeters aber unzersetzt bleiben. In diesem Falle würde also nur die Hälfte der im Salpeter enthaltenen Salpetersäure gewonnen werden. Bei erhöhter Temperatur wirkt aber auch die Schwefelsäure des sauren Salzes auf den der Zersetzung entgangenen Salpeter ein, es entsteht hierdurch ein neutrales schwefelsaures Salz und die andere Hälfte der

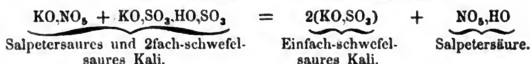
Salpetersäure wird gleichfalls in Freiheit gesetzt. Die beiden Vorgänge werden durch folgende Formelgleichungen versinnlicht.

### Erster Vorgang.



$$\underbrace{2(KO,NO_5)}_{\text{Salpeters. Kali.}} + \underbrace{2(SO_3,HO)}_{\text{Schwefelsäure.}} = \underbrace{KO,NO_5 + KO,SO_3,HO,SO_3}_{\text{Salpetersaures und 2fach-schwefelsaures Kali.}} + \underbrace{NO_5,HO}_{\text{Salpetersäure.}}$$

### Zweiter Vorgang bei erhöhter Temperatur.



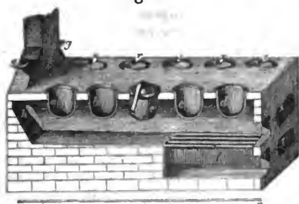
$$\underbrace{KO,NO_5 + KO,SO_3,HO,SO_3}_{\text{Salpetersaures und 2fach-schwefelsaures Kali.}} = \underbrace{2(KO,SO_3)}_{\text{Einfach-schwefelsaures Kali.}} + \underbrace{NO_5,HO}_{\text{Salpetersäure.}}$$

Rothe rauchende Salpetersäure.

Diese zweite Hälfte des Salpetersäurehydrats kann aber bei dieser Temperatur nicht bestehen, es zerfällt, wie bereits erwähnt, in Wasser, Sauerstoff und Untersalpetersäure. Die Retorte und die Vorlage erfüllt sich desshalb mit rothen Dämpfen, die sich grösstentheils in der überdestillirten Säure auflösen, wodurch diese roth gefärbt und rauchend wird. Diese Säure führt den Namen rothe rauchende Salpetersäure, die zu verschiedenen Zwecken oft absichtlich dargestellt wird.

Die Salpetersäure findet in den Gewerben eine ausgedehnte Anwendung und wird für diesen Zweck in chemischen Fabriken im Grossen dargestellt. Man bedient sich hierzu grosser Glasretorten, und setzt eine grössere Anzahl solcher in einer oder zwei Reihen in Sandkapellen ein, die in einem gemeinschaftlichen Ofen angebracht sind. Solche Oefen nennt man Galeerenöfen. Ein solcher Galeerenofen Fig. 16, dient zur Aufnahme von etwa 20 Retorten in den Kapellen a, b, c u. s. w. Die Feuerung geschieht von dem Roste l aus und wird durch den Schieber g regulirt.

Fig. 16.



Zur Darstellung der Salpetersäure in sehr grosser Menge verwendet man statt der Glasretorten häufig gusseiserne Cylinder oder eiserne Destillirblasen. Von den eisernen Cylindern liegen immer zwei in einem Ofen A A, Fig. 17, und werden da von der Flamme bestrichen. Die Verdichtung der Säure geschieht in dreihalsigen Flaschen aus Steinzeug, Fig. 18.

Fig. 17.

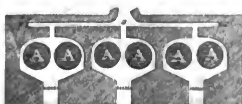
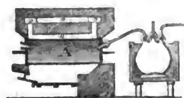


Fig. 18.



Bei der Fabrikation der Salpetersäure im Grossen bedient man sich mit Vortheil des Natronsalpeters (salpetersaures Natron). Da aber die Austreibung der Salpetersäure aus diesem Salze bei niedrigerer

Temperatur erfolgt, als beim Kalisalpeter, so wendet man auf 100 Th. Natronsalpeter nur 87,5 Th. englische Schwefelsäure und 21 Th. Wasser an.

Scheidewasser.

Die im Handel vorkommende verdünnte Salpetersäure, welche ein spec. Gewicht von 1,19 bis 1,25 besitzt, führt den Namen Scheidewasser, eine solche mit einem spec. Gewicht von 1,35 bis 1,45 den Namen doppeltes Scheidewasser.

Verunreinigungen.

Die käufliche Salpetersäure ist nie ganz rein; sie ist immer von Untersalpetersäure gelblich gefärbt, enthält stets kleine Mengen von Schwefelsäure und schwefelsauren Salzen, Chlor und andere fremdartige Körper, deren Anwesenheit jedoch für gewerbliche Zwecke in den meisten Fällen ohne Nachtheil sind. Für gewisse Zwecke, z. B. zum Scheiden des Goldes vom Silber, darf nur reine Salpetersäure verwendet werden.

Reinigung der unreinen Säure.

Zu diesem Behufe wird die unreine Salpetersäure einer nochmaligen Destillation unterworfen, wobei man durch Wechseln der Vorlagen die zuerst übergehende chlorhaltige Säure, von der später überdestillirenden reinen Säure trennt. Die Destillation wird fortgesetzt, bis nur noch eine geringe Menge Flüssigkeit in der Retorte zurückbleibt. Dieser Rückstand enthält die Schwefelsäure und die schwefelsauren Salze. Chemisch rein wird sie erhalten, wenn man die unreine Säure mit etwas salpetersaurem Silberoxyd versetzt, den gebildeten Niederschlag (Chlorsilber) trennt und die Säure destillirt.

Salpetersaure Salze.

Die Salpetersäure ist eine äusserst kräftige Säure, und verbindet sich mit Basen zu den salpetersauren Salzen. Fast alle salpetersauren Salze sind in Wasser löslich und krystallisirbar. Beim Erhitzen zersetzen sie sich unter Entwickelung von Sauerstoff. Mit Schwefelsäure erhitzt, werden sie in schwefelsaure Salze und Salpetersäurehydrat zerlegt, auf welchem Verhalten die Darstellung der Salpetersäure beruht.

Erkennung der Salpetersäure.

Erkennen lässt sich die Salpetersäure und ihre Verbindungen dadurch, dass sie mit einem Tropfen Indigolösung und mit etwas Schwefelsäure versetzt, beim Erwärmen die blaue Farbe dieser Lösung zerstört.

Versetzt man Salpetersäure oder die Lösung eines salpetersauren Salzes mit dem vierten Theil reiner concentrirter Schwefelsäure, lässt erkalten und giesst alsdann eine concentrirte kalte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul (Eisenvitriol) darauf, so dass sich die Flüssigkeiten nicht vermischen, so wird sich bei sehr kleinen Mengen von Salpetersäure an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten eine röthliche, bei mehr Salpetersäure zuerst eine purpurne, später eine braune, beim Erwärmen verschwindende Färbung zeigen. Die Salpetersäure oxydirt hierbei einen Theil des Eisenoxyduls zu Eisenoxyd und verwandelt sich in Stickstoffoxyd, das sich mit dem nicht höher oxydirten Eisenoxydulsalz vereinigt und diesem die auffallende Färbung ertheilt.

Ein anderes Verfahren, die Salpetersäure in ihren Verbindungen zu erkennen, besteht darin, dass man ein salpetersaures Salz mit Kupferfeilspänen mengt und das Gemenge mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt; es entwickelt sich Stickstoffoxydgas, welches sich durch die rothen Dämpfe, die es an der Luft erzeugt, zu erkennen gibt.

Wie schon erwähnt, zersetzen sich sich die salpetersauren Salze beim Erhitzen unter Entwickelung vsn Sauerstoff. Wirft man daher ein salpetersaures Salz auf glühende Kohlen, so entsteht eine Verpuffung, indem die Kohle auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure unter lebhaftem Funkensprühen verbrennt.

Gewerbliche

Die Salpetersäure gibt leicht einen Theil ihres Sauerstoffs an an-

dere Körper ab, und verwandelt diese in Oxyde, die sich in den meisten Fällen in der unzersetzten Säure auflösen. Sie ist desshalb ein Auflösungsmittel für viele Metalle. So dient sie z. B. zum Auflösen des Quecksilbers, eine Lösung, die unter dem Namen Secretage von den Hutmachern zum Bearbeiten der Haare verwendet wird. Die Salpetersäure findet weitere Anwendung bei der Fabrikation der Schwefelsäure, zur Darstellung der salpetersauren Salze, des Königswassers, des Knallquecksilbers, der Oxalsäure, des Dextrins, der Schiessbaumwolle; ferner zum Aetzen in Stahl, in Kupfer und in Stein, zum Gelbbrennen des Messings und der Bronce, zum Färben des Goldes, zum Trennen der Metalle, zum Gelbbeizen der Tuche, um Seide, Horn, Holz gelb zu färben u. s. w. Anwendung.

## Stickstoffoxydul. NO.

In der Natur findet sich das Stickstoffoxydul nicht vor. Vorkommen.

Das Stickstoffoxydul ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas. Bei 0° unter einem Drucke von 50 Atmosphären verdichtet es sich zu einer leicht beweglichen farblosen Flüssigkeit*). Diese siedet bei — 88° C. (= 70,4° R.), erzeugt beim Verdampfen eine Kälte von — 105° C. (= 84° R.), wird dabei fest und gleicht dem Schnee. Kaltes Wasser absorbirt es reichlich. An der Luft erleidet es keine Veränderung. Brennbare Körper, wie Phosphor, Schwefel, Kohle, verbrennen darin so lebhaft und mit einem ähnlichen Glanze, wie im Sauerstoffgase. Eingeathmet wirkt es berauschend, und erzeugt eine eigene Art von vorübergehender Aufregung, daher der Name Lustgas. Eigenschaften.

Dargestellt wird das Stickstoffoxydul am reinsten und bequemsten durch Erhitzen des salpetersauren Ammoniaks. Die letztere Verbindung zerfällt dabei in Wasser und Stickstoffoxydul ($NH_4O,NO_5 = 2NO + 4HO$), das über warmem Wasser oder über Quecksilber aufgefangen wird. Darstellung.

## Stickstoffoxyd. $NO_2$.

Stickstoffoxyd, auch Stickoxyd genannt, findet sich in der Natur nicht. Vorkommen.

Das Stickstoffoxyd ist ein farbloses, in Wasser nur wenig lösliches Gas. Es besitzt weder saure, noch basische Eigenschaften und konnte bis jetzt noch nicht zu einer Flüssigkeit verdichtet werden. Ausgezeichnet ist dieses Gas dadurch, dass es in dem Augenblicke, wo es mit atmosphärischer Luft zusammentrifft, rothe saure Dämpfe bildet, indem es der Luft den Sauerstoff entzieht und in eine höhere Oxydationsstufe des Stickstoffs in Untersalpetersäure übergeht. Auf dieser Eigenschaft des Stickstoffoxyds beruht, wie wir später sehen werden, die Fabrikation der englischen Schwefelsäure. Eigenschaften.

Das Stickstoffoxyd unterhält die Verbrennung brennbarer Körper in geringerem Grade als das Stickstoffoxydul. Ein glimmender Spahn entzündet sich im Stickstoffoxydgas nicht, nur stark glühende Kohle und entzündeter Phosphor brennen darin fort; brennender Schwefel erlischt.

*) Dies geschieht in einem Metallgefäss, das mit Eis umgeben ist, mittelst einer Druckpumpe (s. Kohlensäure).

Das Stickstoffoxydgas wird von Salpetersäure in grosser Menge gelöst, entzieht dabei der letzteren einen Theil ihres Sauerstoffs und verwandelt sich mit dieser in salpetrige Säure. Diese Lösungen zeigen je nach dem Wassergehalte der Salpetersäure verschiedene Farben. Die Gegenwart von Stickstoffoxyd bewirkt daher die braune, gelbe, grüne und hellblaue Farbe der käuflichen Salpetersäure.

Darstellung. Die Darstellung des Stickstoffoxydgases ist sehr einfach. Man löst Kupfer in verdünnter Salpetersäure auf und fängt das sich entwickelnde Gas über Wasser auf. Hierbei entzieht das Kupfer der Salpetersäure einen Theil des Sauerstoffs, oxydirt sich zu Kupferoxyd und verbindet sich mit der unzersetzten Salpetersäure zu salpetersaurem Kupferoxyd. Die eines Theils ihres Sauerstoffs beraubte Salpetersäure entweicht als Stickstoffoxydgas ($3Cu + 4NO_5 = 3(CuO,NO_5) + NO_2$).

## Salpetrige Säure. $NO_3$.

Vorkommen. In der Natur finden sich die salpetrige Säure und ihre Salze nicht vor.

Eigenschaften. Die salpetrige Säure stellt bei einer Temperatur von $-30^0$ C. ($= 24^0$ R.) eine tief indigblaue, rothbraune Dämpfe ausstossende Flüssigkeit dar. Sie mischt sich mit Wasser von $0^0$ ohne Zersetzung, zersetzt sich aber schon bei geringer Erhöhung der Temperatur in entweichendes Stickstoffoxydgas und in Salpetersäure, die im Wasser gelöst bleibt, denn $3NO_3 + HO = 2NO_2 + NO_5,HO$.

Bildung und Darstellung. Die salpetrige Säure bildet sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Stärkemehl, beim Glühen von salpetersauren Salzen und beim Zusammenkommen von vier Raumtheilen Stickstoffoxydgas mit einem Raumtheil Sauerstoffgas.

Im reinen Zustande ist die salpetrige Säure schwierig darzustellen. Am reinsten soll sie erhalten werden, wenn man 92 Theile Untersalpetersäure in einem mit einer Kältemischung umgebenen Gefässe allmälig mit 45 Theilen Wasser vermischt und in einem Destillirapparat, dessen Vorlage stark abgekühlt ist, die Flüssigkeit erwärmt, wobei die salpetrige Säure überdestillirt.

Salpetrigs. Salze. Die salpetrige Säure vereinigt sich sehr leicht mit Basen zu den salpetrigsauren Salzen. Man erhält sie durch Glühen gewisser salpetersaurer Salze. Erhitzt man z. B. salpetersaures Kali oder Natron, so entwickelt sich anfangs Sauerstoffgas und hinterlassen das entsprechende salpetrigsaure Salz. Da die letzteren Salze in Weingeist löslich sind, so bietet dieses Verhalten ein Mittel, diese von den etwa noch beigemengten salpetersauren Salzen, die in Weingeist weniger löslich sind, zu trennen.

Die salpetrigsauren Salze sind auch in Wasser löslich, zersetzen sich in der Hitze, wie die salpetersauren Salze und entwickeln mit anderen Säuren erwärmt, rothe Dämpfe (salpetrige Säure).

## Untersalpetersäure. $NO_4$.

Vorkommen. Die Untersalpetersäure findet sich in der Natur nicht, bildet sich aber bei der Zersetzung der Salpetersäure, wie wir bereits oben gesehen haben, und ist in der rothen rauchenden Salpetersäure enthalten.

Eigenschaften. Die Untersalpetersäure ist bei gewöhnlicher Temperatur eine orange gefärbte Flüssigkeit, von 1,42 spec. Gew. Sie besitzt einen sehr unan-

genehmen, erstickenden Geruch, färbt die Haut stark gelb, wirkt ätzend und ist ein kräftiges Oxydationsmittel. Je nach der Temperatur wechselt auch die Untersalpetersäure ihre Farbe; über 15° C. (= 12° R.) ist sie orangeroth, bei 0° ist sie gelb, von 0° bis — 13° C. (= 0° — 10,4° R.) eine farblose Flüssigkeit, und bei — 20° C. (= 16° R.) bildet sie farblose Krystalle. Sie siedet bei + 20° C. (= 16° R.) und entwickelt dabei braunrothe Dämpfe. Durch Wasser zerfällt sie in Salpetersäure und salpetrige Säure, worauf die verschiedenen Farbenänderungen der rothen rauchenden Salpetersäure beim Mischen mit Wasser beruhen (s. Stickstoffoxyd).

Die Untersalpetersäure verbindet sich mit Basen nicht zu untersalpetersauren Salzen, sondern bildet, wenn sie mit Basen zusammenkommt, immer ein Gemenge von salpetrigsauren und salpetersauren Salzen.

Darstellung. Am besten erhält man die Untersalpetersäure, wenn man wasserfreies salpetersaures Bleioxyd erhitzt und die Dämpfe in einer gut abgekühlten Vorlage verdichtet. Das salpetersaure Bleioxyd zerfällt hierbei in Bleioxyd und in entweichendes Gemenge von Untersalpetersäure und Sauerstoff ($PbO,NO_5 = PbO + NO_4 + O$). Man erhält die Untersalpetersäure auch beim Vermischen von Stickstoffoxydgas mit einem Ueberschusse von Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft, oder durch vorsichtiges Erhitzen der rothen rauchenden Salpetersäure.

## Verbindung des Stickstoffs mit Wasserstoff.

## Ammoniak. $NH_3$.

Vorkommen. Das Ammoniak ist ein Product der Fäulniss und der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Körper, daher sein Vorkommen in der atmosphärischen Luft. Es kommt ferner in der Ackererde vor, der es theils aus der Luft durch den Regen, theils durch Fäulniss stickstoffhaltiger organischer Stoffe zugeführt wird.

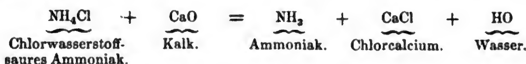
Eigenschaften. Das Ammoniak ist ein farbloses Gas, besitzt einen stechenden, zu Thränen reizenden Geruch und einen stark alkalischen Geschmack. Es verhält sich gegen Reagenspapiere wie ein Alkali, bräunt Curcuma und bläut geröthetes Lackmuspapier. In Berührung mit sauren Gasen bildet es dicke weisse Nebel. Sein spec. Gewicht ist 0,597. Durch Druck und Kälte kann es zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet werden; in Wasser ist es sehr leicht löslich.

Leitet man Ammoniak durch eine glühende, mit Eisen-, Kupfer- oder Platindraht gefüllte Porzellanröhre, so zerfällt es in seine Bestandtheile, in ein Gemenge von Stickstoff und Wasserstoff. Dieselbe Zersetzung erfolgt auch durch den electrischen Funken. An der Luft ist es sehr schwer verbrennbar; mit reinem Sauerstoff gemengt, lässt es sich anzünden und verbrennt mit gelber Flamme zu Wasser und Stickstoffgas.

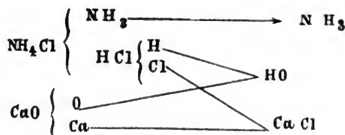
Bildung. Wasserstoff und Stickstoff vereinigen sich im gasförmigen Zustande nicht direct miteinander, dagegen leicht, wenn sie im Augenblicke ihrer Entstehung, im Entstehungszustande zusammentreffen. Dies geschieht, wenn man Zink in Salpetersäure von mittlerer Stärke, oder besser in einer Mischung von Schwefelsäure und sehr verdünnter Salpetersäure auflöst, überhaupt bei allen Oxydationsprocessen, die unter gleichzeitiger Einwirkung von Luft und Wasser vor sich gehen, z. B. beim Rosten

des Eisens. Ammoniak bildet sich auch, wenn man ein Gemenge von Stickstoffoxyd oder Stickstoffoxydulgas und Wasserstoffgas über glühenden Platinschwamm oder andere poröse Körper leitet. Endlich bildet es sich, wie oben erwähnt, in grosser Menge bei der Fäulniss und bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Stoffe.

Darstellung. Man erhält das Ammoniakgas durch Erhitzen eines Gemenges von einem Theil chlorwasserstoffsaurem Ammoniak, im Handel unter dem Namen Salmiak bekannt und zwei Theilen gebranntem Kalk. Hierbei entsteht Wasser, Chlorcalcium und Ammoniak, das über Quecksilber aufgefangen wird. Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:




oder durch nachstehendes Schema versinnlichen:

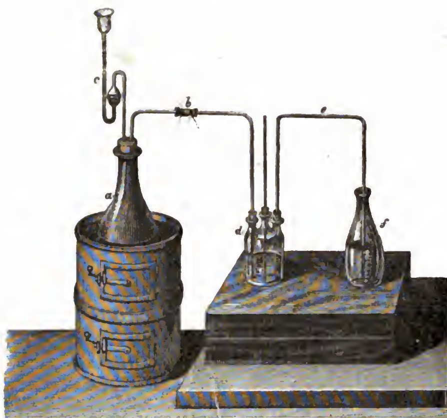



## Ammoniakflüssigkeit.

Salmiakgeist Das Ammoniakgas wird, wie bereits erwähnt, von Wasser sehr leicht und in reichlicher Menge aufgelöst, und ist in diesem Zustande unter dem Namen Salmiakgeist bekannt. Sie ist eine klare, farblose Flüssigkeit, von starkem ammoniakalischem Geruch und laugenhaftem Geschmack. Durch Erwärmen verliert sie alles Ammoniak wieder und es bleibt Wasser zurück. Die Stärke der Ammoniakflüssigkeit hängt von der Menge des Wassers ab, das zur Auflösung des Gases verwendet wurde; sein spec. Gewicht kann daher je nach dem Gehalte an Ammoniak zwischen 1,000 und 0,824 schwanken. Für die meisten Zwecke genügt eine Ammoniakflüssigkeit, die einem spec. Gewichte von 0,960 entspricht und enthält alsdann 10 Procent Ammoniak.

Darstellung. Zur Darstellung der Ammoniakflüssigkeit lässt sich ein Apparat, wie Fig. 19, anwenden. Man bringt in den Kolben a eine Mischung von 4 Theilen gepulvertem Salmiak und 5 Theilen Kalk der vorher durch Besprengen mit etwas Wasser in pulverförmiges Kalkhydrat verwandelt wurde, und setzt dem Gemenge noch so viel Wasser zu, dass das Ganze eine dicke breiige Masse bildet. Hierauf verschliesst man den Kolben mittelst eines durchbohrten Korks, in den die Sicherheitsröhre c und das Gasleitungsrohr b eingekittet sind. Als Kitt dient ein teigartiges Gemenge aus Leinöl und Pfeifenerde. Das Gas wird durch allmälig gesteigertes Erwärmen des Kolbeninhalts entwickelt, in der Flasche d, in welcher sich etwas Wasser befindet, gewaschen, und durch die Röhre e in eine mit 8 Theilen destillirten Wasser zu $^2/_3$ angefüllte Flasche f geleitet. Zur fabrikmässigen Darstellung gebraucht man statt

Fig. 19.




der gläsernen oder eisernen Kolben, gusseiserne in Oefen eingemauerte Cylinder und ersetzt das chlorwasserstoffsaure Ammoniak durch das wohlfeilere schwefelsaure Ammoniak. In diesem Falle wird aber Ammoniak, schwefelsaurer Kalk und Wasser gebildet, denn: $NH_4O,SO_3 + CaO = NH_3 + CaO,SO_3 + HO$.

Auch ist zur Darstellung von Ammoniakgas im Grossen die Destillation des Guano *) mit Kalkhydrat empfohlen worden, wobei nicht nur die im Guano enthaltenen Ammoniaksalze, sondern auch der Stickstoff der übrigen Bestandtheile desselben in Ammoniak verwandelt werden.

Ausserdem erhält man eine für gewisse gewerbliche Zwecke hinreichend reine Ammoniakflüssigkeit, aus dem ammoniakalischen Theerwasser der Gasfabriken. Zu diesem Behufe wird das Theerwasser mit gelöschtem Kalk gemischt und in einem Kessel zum Kochen erhitzt. Das Ammoniakgas wird dabei ausgetrieben und von dem vorgeschlagenen Wasser aufgelöst.

In der Ammoniakflüssigkeit des Handels finden sich zuweilen Verunreinigungen, die, wenn sie nicht in erheblicher Menge vorhanden, bei der Anwendung der Ammoniakflüssigkeit für gewerbliche Zwecke, ohne schädlichen Einfluss sind. Zu den gewöhnlichen Verunreinigungen gehören: kohlensaures, schwefelsaures und chlorwasserstoffsaures Ammoniak, Chlorcalcium, Metalle (Kupfer, Blei) und organische Stoffe. Verunreinigungen.

*) Guano ist ein aus Excrementen von Seevögeln gebildetes, meist mit Erde und Sand gemengtes, in grosser Masse aus Amerika, Afrika und Australien nach Europa gebrachtes Düngemittel.

Gewerbliche Anwendung.

Die Ammoniakflüssigkeit wird in grossen Mengen in Kattundruckereien, Bleichereien, Lack- und Farbenfabriken und verschiedenen anderen Gewerbszweigen benutzt. Ausserdem findet es Verwendung zum Waschen feiner Wäsche, zum Reinigen von Kleidungsstücken, die durch Fett und Schweiss verunreinigt sind (1 Th. Ammoniakflüssigkeit, 8 Th. Wasser und 2 Th. Weingeist); zum Waschen gewebter Strümpfe und schwarzseidener Tücher (1 Th. Ammoniakflüssigkeit und 10 Th. Wasser); zur Entfernung von Moder- und Stockflecken in Seidenzeugen (1 Th. Ammoniakflüssigkeit und 16 Th. Wasser); zum Reinigen waschlederner Handschuhe (1 Th. Ammoniakflüssigkeit und 8 Th. Wasser). Auch Pergament, Oelgemälde, mit Bleiweiss und Oelfirniss angestrichene Fenster, Thüren u. s. w. können durch verdünnte Ammoniakflüssigkeit gereiniget werden.

## Schwefel. S.

Vorkommen.

Der Schwefel findet sich in der Natur sehr verbreitet, und zwar theils frei als gediegener Schwefel, theils verbunden mit anderen Elementen. Als gediegener Schwefel findet er sich vorzugsweise im Flötzgebirge, im Kalkstein, Gyps und Mergel, in Italien, Sicilien, Croatien, Polen, Hannover u. s. w. Mit erdigen Substanzen gemengt als erdiger Schwefel, bildet er oft beträchtliche Lager, in Italien, Mähren, Croatien und Polen. Ausserdem kommt er besonders vor in den Kratern erloschener Vulkane (Solfataren), so namentlich auf Sicilien, von wo aus fast ganz Europa mit Schwefel versorgt wird. Der Schwefel findet sich ferner im oxydirten Zustande als Schwefelsäure und in schwefelsauren Salzen. Von den schwefelsauren Salzen bildet der schwefelsaure Kalk (Gyps), und der schwefelsaure Baryt (Schwerspath) grosse und sehr verbreitete Lager. In Verbindung mit Wasserstoff, als Schwefelwasserstoff, kommt er in manchen Mineralquellen vor. Verbunden mit Metallen bildet er eine wichtige Gruppe von Schwefelmetallen, die in der Natur unter dem Namen Glanze, Kiese oder Blenden sehr zahlreich sich vorfinden. Endlich findet er sich in einigen Pflanzen- und Thierstoffen.

Eigenschaften. Octaëdrischer Schwefel.

Der natürlich vorkommende Schwefel, auch octaëdrischer Schwefel genannt, besitzt eine hellgelbe Farbe, ist geschmack- und geruchlos, zuweilen in rhombischen Octaëdern krystallisirt, leicht zerreiblich, knistert in der Hand gehalten und zerspringt. Er ist ein schlechter Leiter der Electricität, wird aber durch Reiben selbst electrisch. Sein spec. Gew. ist 2,045. In Wasser ist er unlöslich, in geringer Menge löslich in Weingeist und Aether, leichter in fetten und flüchtigen Oelen. Sein bestes Lösungsmittel ist der Schwefelkohlenstoff, aus welcher Auflösung er beim langsamen Verdunsten der Lösung krystallisirt. Bei + 111° C. (= 88,8° R.) schmilzt der Schwefel zu einer gelben, klaren, leicht beweglichen Flüssigkeit und verwandelt sich bei + 400° C. (= 320° R.) in ein braungelbes Gas. An der Luft erhitzt, entzündet er sich und verbrennt mit bläulicher Flamme zu schwefliger Säure, die sich durch den bekannten erstickenden Geruch zu erkennen gibt.

Prismatischer Schwefel.

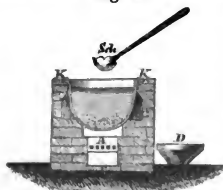
Lässt man geschmolzenen Schwefel langsam erkalten, so bilden sich Krystalle, die ein spec. Gewicht von 1,98 besitzen, anfangs hell und durchsichtig sind, bald aber undurchsichtig werden. Dieser Schwefel, der sogenannte prismatische Schwefel schmilzt bei + 120° C. (= 96° R.), löst sich gleichfalls in Schwefelkohlenstoff, krystallisirt aber aus seiner Auflösung als gewöhnlicher Schwefel.

Erhitzt man Schwefel über seinen Schmelzpunkt, so färbt er sich dunkelbraun, wird dickflüssig und zähe. Wird er in diesem Zustande rasch abgekühlt, indem man ihn in kaltes Wasser giesst, so bildet er eine braungelbe, weiche, undurchsichtige, elastische Masse. Sein spec. Gewicht ist alsdann 1,96. Dieser, der sogenannte amorphe Schwefel, ist in Schwefelkohlenstoff unlöslich, wird schon nach einigen Tagen spröde und geht wieder in gewöhnlichen Schwefel über. Amorpher Schwefel.

Aus den angeführten Eigenschaften des Schwefels ersehen wir, dass der Schwefel in drei verschiedenen Zuständen erhalten werden kann. Man nennt sie die allotropischen Zustände des Schwefels.

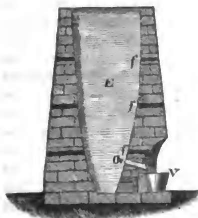
Die Gewinnung des Schwefels im Grossen geschieht hauptsächlich aus gediegenem Schwefel durch Ausschmelzen oder durch Destillation aus schwefelhaltigen Gesteinen. Die einfachste Art der Läuterung ist die durch Ausschmelzen und Absitzenlassen der Unreinigkeiten. Gewinnung.

Fig. 20.



Zu diesem Zwecke wird in einem eisernen Kessel K, Fig. 20, der natürlich vorkommende Schwefel mit der Vorsicht erhitzt, dass der geschmolzene Schwefel sich nicht entzündet. Nachdem die erdigen Bestandtheile sich zu Boden gesetzt, wird der darüber stehende geklärte Schwefel mit Schöpfern Sch in Schalen D abgeschöpft, wo er nach dem Erkalten zu Kuchen erstarrt und in Stücke zerschlagen wird.

Fig. 21.



Schwefelerden, die minder reichhaltig an Schwefel sind, werden in Schachtöfen, Fig. 21, geschmolzen, deren Schmelzraum E mit Luftkanälen f versehen ist. Mau schichtet den Ofen voll mit Rohmaterial, zündet den Schwefel an und lässt bei mässigem Luftzutritt einen Theil desselben verbrennen. Dadurch wird die übrige Masse so weit erhitzt, dass der Schwefel schmilzt und ausfliesst. Der geschmolzene Schwefel wird durch die Oeffnung Oe in ein mit Wasser gefülltes Gefäss V abgelassen, worin er erstarrt.

Der Schwefel wird auch aus Schwefelerden und schwefelhaltigen Gesteinen durch Destillation in irdenen Töpfen, Fig. 22, gewonnen, welche reihenweise in Galeerenöfen stehen und gemeinschaftlich erhitzt werden. Die Töpfe münden durch ein Rohr in die irdenen Vorlagen, wo sich die Schwefeldämpfe verdichten. Durch die in den Vorlagen erzeugte hohe Temperatur kommt der Schwefel zum Schmelzen, und fliesst durch die Oeffnung in das mit Wasser gefüllte Gefäss ab. Nach dem Erstarren wird der Schwefel nochmals geschmolzen und in Kuchen geformt. Der in den Töpfen zurückgebliebene erdige Rückstand wird

Fig. 22.



nach Abnahme der aufgekitteten Deckel herausgenommen und durch neues Material ersetzt.

Rohschwefel. Der so erhaltene Schwefel führt den Namen Rohschwefel und enthält noch immer 10 bis 15 Procent erdige Beimengungen. Von diesen wird er durch eine neue Destillation gereinigt und als Schwefelblumen (Schwefelblüthe) oder als Stangenschwefel in den Handel gebracht.

Fig. 23.

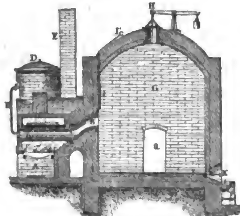


Fig. 24.



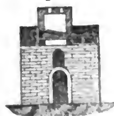

Zu diesem Zwecke dient folgendes Verfahren. Der Cylinder B, Fig. 23, wird durch den darunter befindlichen Feuerraum A erhitzt. Bevor aber die Flamme nebst den Verbrennungsgasen durch den Schornstein E entweichen, erwärmen sie auch den Läuterkessel D, in welchem der Schwefel schmilzt und durch das Rohr F in den Cylinder B fliesst. Die Schwefeldämpfe gelangen aus dem Cylinder B in die Kammer G und verdichten sich hier zu Pulver, das im Handel den Namen Schwefelblumen führt. In diesem Zustande bildet der Schwefel ein feines gelbes, zart anzufühlendes, beim Drücken zwischen den Fingern knirschendes Pulver. Die Wände der Kammer werden durch die Verdichtung der Schwefeldämpfe nach einiger Zeit so warm, dass der Schwefel in Folge höherer Temperatur zu schmelzen beginnt. Will man blos Schwefelblumen erhalten, so muss die Arbeit während der Nachtzeit unterbrochen werden, damit die Kammer sich wieder etwas abkühlt, soll aber gleichzeitig Stangenschwefel erhalten werden, so wird in der Arbeit fortgefahren. Der geschmolzene Schwefel sammelt sich am Boden an, fliesst beim Oeffnen des Zapfens K in den erwärmten Kessel L und von da in eine mit Wasser befeuchtete hölzerne Form A, Fig. 24, aus der man ihn nach dem Erkalten mittelst des Stempels B herausstossen kann. Die am Schlusse des Gewölbes angebrachte, leicht bewegliche Klappe H gestattet der in der Kammer befindlichen Luft, die durch die gesteigerte Temperatur eine grosse Ausdehnung erleidet, hier einen Ausweg. Der in Formen gebrachte, zu einer körnig krystallinischen Masse erstarrte Schwefel kommt unter dem Namen Stangenschwefel in Handel.

Schwefelblumen.

Stangenschwefel.

In Gegenden, in welchen Schwefelmetalle in grosser Menge vorkommen, werden auch diese zur Gewinnung des Schwefels verwendet. Zu diesem Behufe erhitzt man Schwefelkies (2fach-Schwefeleisen) in konischen Röhren aus Thon, welche reihenweise in Galeerenöfen liegen.

Fig. 25.

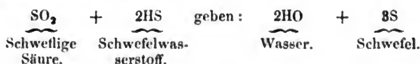


Die weitere Oeffnung derselben, Fig. 25, a dient zum Eintragen des Kieses; die engere mündet in die mit Wasser gefüllte gusseiserne Vorlage b, wo sich der Schwefel ansammelt. Damit aber das Herabfallen der Kiesstücke in die Vorlage verhindert wird, ist vor der engeren Oeffnung eine durchlöcherte Thonplatte c angebracht. Bei diesem Verfahren gibt der Schwefelkies die Hälfte seines Schwefels ab, während in der Röhre die sogenannten Schwefelbrände (Einfach-Schwefeleisen), welche zur Darstellung von Eisenvitriol sich eignen, zurückbleiben. Der so darge-

stellte Schwefel ist der unreinste und muss durch Schmelzen oder durch Destillation geläutert werden.

Auch beim Rösten der Kupfererze (Kupferkies) wird als Nebenprodukt etwas Schwefel erhalten.

Eine neue Methode, den Schwefel aus Schwefelmetallen (Schwefelkies, Kupferkies, Zinkblende, Schwefelcalcium u. dgl.) zu gewinnen, besteht darin, dass man in einem Schachtofen die Erze mit Kohks mengt und überhitzten Wasserdampf und erhitzte atmosphärische Gebläseluft zuführt. Die bei der Röstung gebildeten Gase und Dämpfe (Schwefel, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Stickstoff, Kohlensäure und Kohlenoxydgas) werden in Kammern geleitet, in welchen sich aller Schwefel abscheidet. Dieses Verfahren beruht einerseits auf der Bildung obengenannter Gase und Dämpfe, andererseits auf dem gegenseitigen Verhalten der schwefligen Säure und des Schwefelwasserstoffs bei ihrer Einwirkung aufeinander, denn:


$\underbrace{SO_2}_{\text{Schweflige Säure.}} + \underbrace{2HS}_{\text{Schwefelwasserstoff.}}$ geben: $\underbrace{2HO}_{\text{Wasser.}} + \underbrace{3S}_{\text{Schwefel.}}$

Die in den Erzen enthaltenen, ihres Schwefels nunmehr beraubten Metalle bleiben im Ofen, je nach der beim Röstungsprocess angewandten Menge Kohle, des Wasserdampfes und der Luft, sowie nach dem Grade der Erhitzung, entweder im oxydirten oder im metallischen Zustande zurück.

Schwefelmilch.

Der Schwefel kann auch in Gestalt eines graulichweissen, sehr feinen Pulvers erhalten werden, wenn er aus Auflösungen gewisser Schwefelverbindungen, die wir später kennen lernen werden, durch Säuren gefällt wird. In diesem Zustande führt er den Namen Schwefelmilch, die aber blos als Heilmittel Verwendung findet.

Verunreinigungen des käuflichen Schwefels.

Die zuweilen im Schwefel des Handels vorkommenden Verunreinigungen sind: Selen und Schwefelarsen. Ersteres ertheilt dem Schwefel eine orangegelbe, letzteres eine tief gelbe Farbe. Die käuflichen Schwefelblumen röthen von anhängender Schwefelsäure gewöhnlich das blaue Lackmuspapier, können aber durch Auswaschen mit Wasser davon befreit werden.

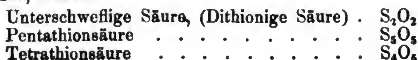
Gewerbliche Anwendung.

Der Schwefel hat eine sehr ausgedehnte Anwendung. Man verwendet ihn zur Fabrikation der Schwefelsäure, zur Bereitung von Zinnober, Musivgold und anderen Schwefelmetallen, zur Herstellung von Zeiodelitplatten, die statt Blei zur Construktion der Schwefelsäurekammern sich eignen, zum Kitten, zu Abdrücken von Münzen, Medaillen und Gravirarbeiten, zur Bereitung des Schiesspulvers und ähnlicher Gemische, zu Schwefelfäden, zu Zündhölzchen, Schwefelkarten u. s. w. Ferner wird er benutzt zum Bleichen von Pflanzenstoffen, überhaupt zur Herstellung von schwefliger Säure (s. deren Anwendung) und zum Vulkanisiren des Kautschuks und der Guttapercha.

## Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff.

Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff.

Es sind bis jetzt sieben Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff bekannt, nämlich:


Unterschweflige Säure, (Dithionige Säure) . $S_2O_2$
Pentathionsäure . . . . . . . . . . . . $S_5O_5$
Tetrathionsäure . . . . . . . . . . . . $S_4O_5$

| | |
|---|---|
| Trithionsäure . . . . . . . . . . . . . | $S_3O_5$ |
| Schweflige Säure (Monothionige Säure) . . | $SO_2$ |
| Unterschwefelsäure (Dithionsäure) . . . | $S_2O_5$ |
| Schwefelsäure (Monothionsäure) . . . . | $SO_3$. |

Von diesen sieben Verbindungen, welche der Schwefel mit Sauerstoff eingeht, sind in gewerblicher Beziehung die unterschweflige, schweflige und Schwefelsäure von Wichtigkeit, die übrigen haben nur wissenschaftliches Interesse.

## Schweflige Säure. $SO_2$.

Vorkommen. Die schweflige Säure findet sich sowohl gasförmig, als auch in Wasser gelöst, in der Nähe von Vulkanen.

Eigenschaften. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die schweflige Säure ein farbloses Gas, dessen Geruch an den von brennendem Schwefel erinnert. Eingeathmet erregt sie Husten und Erstickungsanfälle. Ihr spec. Gewicht ist 2,247. Bei einer Temperatur von — 10° C. (= 8° R.) oder bei 0° unter einem stärkeren Drucke kann die schweflige Säure zu einer farblosen sehr beweglichen Flüssigkeit verdichtet werden, die, wenn sie an der Luft sich verflüchtigt, eine Kälte von — 50 bis 60° C. (= 40—48° R.) erzeugt. Bei — 75° C. (= 60° R.) erstarrt sie zu einer weissen flockigen Masse.

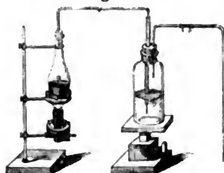
Das Wasser nimmt die gasförmige schweflige Säure in reichlicher Menge auf, zeigt alsdann den Geruch und Geschmack nach schwefliger Säure und reagirt sauer. Lässt man die wässerige Lösung an der Luft stehen, so verwandelt sie sich unter Aufnahme von Sauerstoff in Schwefelsäure, wie überhaupt sie aus anderen Sauerstoffverbindungen leicht Sauerstoff aufnimmt und Schwefelsäure bildet. Setzt man eine concentrirte Lösung von schwefliger Säure in Wasser einer Temperatur von 0° aus, so scheiden sich farblose Krystalle ab, welche bei + 4° C. (= 3,2° R.) schmelzen und sich unter Entweichen von schwefligsaurem Gas, zersetzen.

Die schweflige Säure verändert und entfärbt die meisten organischen Farbstoffe, indem sie mit diesen eine farblose Verbindung eingeht. Diese Verbindung wird durch stärkere Säuren zerlegt und die ursprüngliche Farbe wieder hergestellt. So wird z. B. eine Rose in wässeriger schwefliger Säure gebleicht, durch Eintauchen in verdünnte Schwefelsäure wieder roth.

Bildung. Die schweflige Säure bildet sich beim Verbrennen des Schwefels im Sauerstoffgase oder in atmosphärischer Luft.

Darstellung. Zur Darstellung der schwefligen Säure im Kleinen benutzt man das Verhalten gewisser Metalle zur Schwefelsäure, die wie Kupfer oder Quecksilber Sauerstoff der Säure entziehen, schweflige Säure in Freiheit setzen und Oxyde bilden, welche sich in einem Ueberschusse der Schwefelsäure auflösen. Man bringt zu diesem Zwecke Kupferdrehspäne in einen Kolben a, Fig. 26, übergiesst dieselben mit Schwefelsäure und erwärmt über der Lampe. Das Gas wird über Quecksilber aufgefangen, um es aber von mitführenden schwefelsauren Dämpfen zu befreien, vorher durch eine Wasser enthaltende Wasch-

Fig. 26.

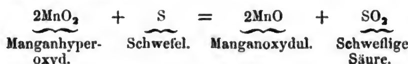


flasche geleitet. Will man wässerige schweflige Säure darstellen, so wird das Gas in eine mit Wasser gefüllte Flasche geleitet, von welchem es in reichlicher Menge gelöst wird.

Das Kupfer bemächtiget sich hierbei eines Theils des Sauerstoffs der Schwefelsäure, bildet Kupferoxyd, während schweflige Säure entweicht. Das entstandene Kupferoxyd verbindet sich mit der unzersetzten Schwefelsäure zu schwefelsaurem Kupferoxyd, welches in Lösung zurückbleibt. Den Vorgang veranschaulicht folgende Gleichung:




In grösserer Menge erhält man die schweflige Säure, wenn man ein inniges Gemenge von 6 Theilen gepulvertem Manganhyperoxyd (Braunstein) und 1 Theil Schwefelblumen in einer Glasretorte erhitzt. Der Schwefel verbrennt hierbei auf Kosten eines Theils des im Braunstein enthaltenen Sauerstoffs zu schwefliger Säure, welche entweicht, und in der Retorte bleibt Manganoxydul zurück. Folgende Gleichung wird den Vorgang versinnlichen:




Will man auf wohlfeile Weise schweflige Säure darstellen, so erhitzt man concentrirte Schwefelsäure mit Holzkohle oder Holzspänen. Die so erhaltene schweflige Säure ist aber unrein, da sie Kohlensäure beigemengt enthält, deren Anwesenheit aber für manche Zwecke keinen Nachtheil ausübt.

Als Nebenproduct erhält man die schweflige Säure, bei der Darstellung des Sauerstoffs aus Schwefelsäure oder schwefelsaurem Zinkoxyd.

**Schwefligsaure Salze.**

Die schweflige Säure ist eine schwache Säure. Sie bildet mit den Basen die schwefligsauren Salze, welche durch stärkere Säuren, wie Schwefelsäure unter Entwickelung von schwefligsaurem Gas zersetzt werden.

**Erkennung der schwefligen Säure.**

Man erkennt die schweflige Säure im freien Zustande an ihren bereits erwähnten Eigenschaften. Alle ihre Salze entwickeln, mit Schwefelsäure oder Salzsäure übergossen, schweflige Säure, die sich an ihrem Geruch leicht erkennen lässt. Die wässerige Lösung der Säure oder die angesäuerte Lösung der Salze wird durch Schwefelwasserstoff milchig von abgeschiedenem Schwefel. Die kleinsten Mengen der schwefligen Säure erkennt man, wenn man die zu prüfende Substanz mit Salzsäure vermischt, etwas Zink zusetzt, und das sich entwickelnde Gas in eine mit Natronlauge bis zur Wiederlösung des Niederschlags versetzte Bleizuckerlösung leitet. Bei Gegenwart von schwefliger Säure entwickelt sich mit dem Wasserrtoff auch Schwefelwasserstoffgas, welches in der Bleilösung einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei hervorbringt.

**Gewerbliche Anwendung.**

Die schweflige Säure dient zur Fabrikation der Schwefelsäure, in den Papierfabriken als Antichlor, und zur Bereitung des in der Photographie wichtigen unterschwefligsauren Natrons. Sie hat die Eigenschaft, die Gährung und Fäulniss zu verhindern; sie wird daher benutzt

zum Conserviren (Schwefeln) des Weines, des Hopfens, der comprimirten Gemüse, des Fleisches, und des Zuckersaftes bei der Zuckerfabrikation. Weinfässer und Gefässe, in denen eingemachte Früchte aufbewahrt werden sollen, werden daher geschwefelt, indem man Schwefel oder Schwefelkarten in einem Löffel, der in die Gefässe eingehängt wird, anzündet und verbrennen lässt. Wegen ihrer Eigenschaft, Farbstoffe zu zerstören, benutzt man sie zum Bleichen thierischer Substanzen, die durch Chlor nicht gebleicht, sondern gelb gefärbt werden, wie Seide, Wolle, Badeschwämme, Schmuckfedern, Leim, Darmsaiten, Hausenblase u. s. w. Ferner zum Bleichen von Korb- und Strohgeflechten. Zu diesem Behufe werden die zu bleichenden Stoffe durch eine wässerige Lösung der schwefligen Säure gezogen oder befeuchtet in Kammern aufgehängt, in denen durch Verbrennen von Schwefel schwefligsaures Gas erzeugt wird. Die schweflige Säure wird auch angewendet zum Entfernen von Rothwein- und Obstflecken auf Leinwand. Man beseitigt solche Flecken dadurch, dass man die verunreinigte Leinwand mit Wasser befeuchtet, über brennenden Schwefel hält und durch Auswaschen mit Wasser den veränderten Farbstoff entfernt. (Ueber die Anwendung der schwefligen Säure als Conservirungs- und Bleichmittel s. einfach- und zweifach-schwefligsauren Kalk).

Auf dem Verhalten, dass brennende Körper in schwefligsaurem Gas, wenn solches der atmosphärischen Luft in nicht zu geringer Menge beigemischt ist, nicht fortbrennen, sondern erlöschen, beruht die feuerlöschende Wirkung des Schwefels. Man benutzt daher die schweflige Säure, indem man Schwefel verbrennt, als feuerlöschendes Mittel, besonders bei Kaminbränden.

## Schwefelsäure. $SO_3$.

Vorkommen. Die Schwefelsäure findet sich in der Natur im freien Zustande nur selten in einigen vulkanischen Mineralquellen. An Basen gebunden, als schwefelsaure Salze ist die Schwefelsäure in mächtigen Lagern sehr verbreitet, so als schwefelsaurer Kalk (Gyps) und schwefelsaurer Baryt (Schwerspath).

Bildung. Die Schwefelsäure bildet sich durch Oxydation der schwefligen Säure, bei Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit. So wurde bereits angeführt, dass die im Wasser gelöste schweflige Säure durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft sich in Schwefelsäure verwandelt. Viel rascher wird die schweflige Säure in Schwefelsäure übergeführt, durch concentrirte Salpetersäure, unter Bildung von Untersalpetersäure; ja selbst durch Erhitzen von Schwefel mit Salpetersäure erhält man Schwefelsäure. Sie bildet sich ferner beim Erhitzen von Schwefelmetallen an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff und Bildung schwefelsaurer Salze.

## Wasserfreie Schwefelsäure. $SO_3$.

Eigenschaften. Die wasserfreie Schwefelsäure bildet feine, weisse, seidenglänzende Krystallnadeln. Spec. Gewicht 1,954. Sie schmilzt bei + 23° C. (= 18,4° R.) zu einer farblosen Flüssigkeit und destillirt bei etwa + 30° C. (= 24° R.) in Gestalt farbloser Dämpfe. An der Luft verdunstet sie, indem sie Feuchtigkeit aus derselben anzieht, unter Bildung dicker, weisser Nebel. Mit Wasser erhitzt sie sich sehr stark, indem sie mit demselben eine Verbindung eingeht, so dass, wenn sie in Wasser ge-

worfen wird, ein Geräusch entsteht, ähnlich dem, wenn man glühendes Eisen in Wasser eintaucht.

Man stellt die wasserfreie Schwefelsäure dar, durch Erhitzen von zweifach-schwefelsaurem Natron in einer Porzellanretorte. Am bequemsten wird sie durch vorsichtiges Erhitzen der rauchenden Schwefelsäure in einer Retorte erhalten. Darstellung.

## Schwefelsäurehydrat. $SO_3,HO$.

(Schwefelsäure.)

Das Schwefelsäurehydrat ist eine farb- uud geruchlose, klare, dickflüssige, an der Luft nicht rauchende Flüssigkeit. Ihr spec. Gewicht beträgt 1,84. Bei — 35° C. (= 28° R.) erstarrt sie und destillirt bei + 326° C. (= 260,8° R.) ohne Zersetzung. Aus der Luft zieht die Schwefelsäure Wasser an, daher ihre Anwendung zum Trocknen der Luft und anderer Gase. Mit Wasser lässt sie sich in jedem Verhältnisse mischen (verdünnte Schwefelsäure). Das Vermischen mit Wasser ist stets mit starker Wärmeentwickelung begleitet; es ist desshalb wohl zu beachten, wenn verdünnte Schwefelsäure zu bereiten ist, das Wasser nicht in die Säure, sondern immer die Säure in kleiner Menge und unter beständigem Umrühren in das Wasser zu giessen. Eigenschaften.

Die Schwefelsäure zerstört die meisten Pflanzen- und Thierstoffe, indem sie denselben die Bestandtheile des Wassers entzieht und in eine schwarze kohlige Masse verwandelt. Sie besitzt eine grosse Verwandtschaft zu den Basen und treibt desshalb die meisten Säuren aus ihren Verbindungen aus. Ein Beispiel hierfür gibt uns die Darstellung der Salpetersäure.

Ausser der Verbindung der Schwefelsäure mit Wasser, die wir so eben kennen gelernt haben, und die man als erstes Hydrat der Schwefelsäure bezeichnet, bildet die Schwefelsäure noch ein zweites Hydrat von der Formel $SO_3,2HO$. Dieses zweite Schwefelsäurehydrat, das ein spec. Gewicht von 1,78 zeigt und erhalten wird, wenn man 100 Theile des ersten Hydrats mit 18,4 Theilen Wasser vermischt, ist auch unter dem Namen Eisöl bekannt, weil es schon bei + 4° C. (= 3,2° R.) zu grossen wasserhellen Krystallen erstarrt. Hydrate der Schwefelsäure.

Weitere Hydrate der Schwefelsäure sind: $SO_3,3HO$ mit einem spec. Gewicht von 1,63, und eine bei 0° krystallisirbare Verbindung: $2SO_3,HO$.

Die Schwefelsäure bildet mit den Basen die schwefelsauren Salze. Die meisten davon sind in Wasser auflöslich. Schwerlöslich in Wasser ist der schwefelsaure Kalk, noch schwerer löslich der schwefelsaure Strontian und das schwefelsaure Bleioxyd; fast ganz unlöslich in Wasser ist der schwefelsaure Baryt. Einige schwefelsaure Salze werden durch Glühen nicht zerlegt; andere zersetzen sich hierbei, indem entweder wasserfreie Schwefelsäure oder ein Gemenge von schwefliger Säure und Sauerstoff entweichen. Durch Glühen mit Kohle werden alle schwefelsauren Salze zerlegt und gehen in Schwefelmetalle über. Schwefelsaure Salze.

Erkennen lässt sich die Schwefelsäure leicht an dem in Wasser und Säuren unlöslichen Niederschlag (schwefelsaurer Baryt), den sie mit löslichen Barytsalzen im freien Zustande wie in ihren löslichen Salzen hervorbringt. Erkennung der Schwefelsäure.

## Englische Schwefelsäure. $SO_3,HO$.

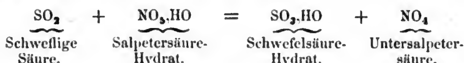
Englische Schwefelsäure.

Die im Handel vorkommende englische Schwefelsäure, sogenanntes Vitriolöl ist ein mehr oder weniger verunreinigtes, bisweilen durch verkohlte organische Stoffe bräunlich gefärbtes Schwefelsäurehydrat.

Chemische Vorgänge bei ihrer Gewinnung.

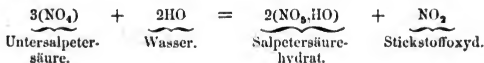
Die Darstellung der englischen Schwefelsäure gründet sich auf das Verhalten der schwefligen Säure zur Salpetersäure, der Untersalpetersäure zu Wasserdampf und des Stickstoffoxyds zur atmosphärischen Luft. Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichungen versinnlichen.

I. Die schweflige Säure wird durch Salpetersäurehydrat in Schwefelsäurehydrat übergeführt, wobei die Salpetersäure sich in Untersalpetersäure verwandelt:



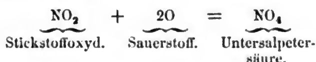
$$\underbrace{SO_2}_{\text{Schweflige Säure.}} + \underbrace{NO_5,HO}_{\text{Salpetersäure-Hydrat.}} = \underbrace{SO_3,HO}_{\text{Schwefelsäure-Hydrat.}} + \underbrace{NO_4}_{\text{Untersalpetersäure.}}$$

II. Untersalpetersäure verwandelt sich in Berührung mit warmem Wasser oder Wasserdampf in Salpetersäurehydrat und Stickstoffoxydgas:



$$\underbrace{3(NO_4)}_{\text{Untersalpetersäure.}} + \underbrace{2HO}_{\text{Wasser.}} = \underbrace{2(NO_5,HO)}_{\text{Salpetersäurehydrat.}} + \underbrace{NO_2}_{\text{Stickstoffoxyd.}}$$

III. Stickstoffoxyd geht in Berührung mit atmosphärischer Luft in Untersalpetersäure über:



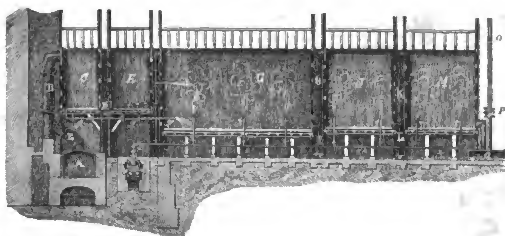
$$\underbrace{NO_2}_{\text{Stickstoffoxyd.}} + \underbrace{2O}_{\text{Sauerstoff.}} = \underbrace{NO_4}_{\text{Untersalpetersäure.}}$$

Aus diesen interessanten chemischen Vorgängen, die bei der Darstellung der englischen Schwefelsäure stattfinden, ersehen wir, dass eine verhältnissmässig geringe Menge Salpetersäure hinreicht, um grosse Mengen schwefliger Säure in Schwefelsäure zu verwandeln, indem die durch schweflige Säure zerlegte Salpetersäure bei Gegenwart von Wasserdampf und Luft immer wieder neu gebildet wird. Denn die entstandene Untersalpetersäure in Berührung mit Wasserdampf wird neuerdings auf die oben angegebene Weise zerlegt, die neugebildete Salpetersäure verwandelt wieder neue Mengen schwefliger Säure in Schwefelsäure, das hiedurch entstandene Stickstoffoxyd wird durch Sauerstoffaufnahme wiederholt in Untersalpetersäure übergeführt u. s. f. Es wird also dieser chemische Process bei fortwährend zuströmender schwefliger Säure und bei Gegenwart hinreichender Mengen Wasserdampf und atmosphärischer Luft, ein ununterbrochener sein.

Darstellung.

Bei der fabrikmässigen Darstellung der Schwefelsäure wird die durch Verbrennen von Schwefel oder von Schwefelkiesen in dem Ofen A, Fig. 27, erzeugte schweflige Säure in Gemächer geleitet, deren Wände mit Bleiplatten ausgelegt sind, in die sogenannten Bleikammern. (In neuerer Zeit verwendet man zur Construction der Schwefelsäurekammern statt Blei, Zeiodelitplatten). Das schwefligsaure Gas wird gleichzeitig mit atmosphärischer Luft durch das Rohr B in die Kammer

Fig. 27.



C und durch D nach der Kammer E über terassenförmig aufgestellte mit Salpetersäurehydrat gefüllte Gefässe geführt, wo die erste Einwirkung, nämlich die Zersetzung des Salpetersäurehydrats in Untersalpetersäure und die Ueberführung der schwefligen Säure in Schwefelsäure stattfindet. Die in der Kammer E gebildete salpetersäurehaltige Schwefelsäure fliesst durch das Rohr u in die erste Kammer C zurück, um noch einmal mit schwefliger Säure in Berührung zu kommen, wodurch die Salpetersäure vollends zersetzt wird. Aus der Kammer E gelangt die durch Zersetzung der Salpetersäure entstandene Untersalpetersäure gemengt mit schwefliger Säure und atmosphärischer Luft in die grosse Kammer G, den eigentlichen Heerd der Schwefelsäurebildung, wo die Gase mit Wasserdampf zusammenkommen und wohin auch die in den ersten Kammern gebildete Schwefelsäure durch die Röhre g abfliesst. Der Wasserdampf wird aus dem Dampfkessel R durch das Dampfrohr s den Kammern zugeführt. In den Kammern J M, welche die Gase durch die Röhren I H und L K empfangen, findet der Schwefelsäurebildungsprocess sein Ende. Das Kühlgefäss Q, in welchem sich Schwefelsäure befindet, nimmt alle etwa entweichenden Schwefelsäuredämpfe, schweflige Säure und Untersalpetersäure auf, während die anderen Gase (Stickstoff und Sauerstoff) durch das mit einem Hahn P versehene Abzugsrohr O entweichen. Man hat auch zur Verdichtung der entweichenden Gase Kohksapparate angewendet, indem man die aus den Kammern austretenden Gase nöthigt, durch eine Schicht von Kohks zu streichen, welche mit concentrirter Schwefelsäure getränkt sind. Alle nutzbaren Gase werden dadurch zurückgehalten, während die unbrauchbaren entweichen. Die Untersalpetersäure haltige Schwefelsäure fliesst in ein Gefäss ab und wird zu weiterer Benutzung wiederholt den Kammern zugeführt, wodurch der Verbrauch an Salpetersäure bedeutend verringert wird.

In neuerer Zeit ist eine andere sehr zweckmässige Methode zur Verdichtung der entweichenden nutzbaren Gase empfohlen worden. Sie besteht darin, dass man die entweichenden Gase der letzten Kammern durch eine Reihe von Gefässen leitet, welche kohlensauren Baryt mit Wasser angerührt enthalten. Der sich hierbei bildende salpetersaure Baryt wird entweder als solcher verwerthet oder mit Schwefelsäure zersetzt, wobei schwefelsaurer Baryt (Permanentweiss) und freie Salpetersäure entsteht.

Die in den Kammern gebildete Schwefelsäure vermischt sich mit

dem vorhandenen Wasserdampf, verdichtet sich an den Wänden und sammelt sich auf dem Boden an. Diese verdünnte Säure, Kammersäure genannt, muss, bevor sie Handelsartikel wird, noch weiter eingedampft werden, was zuerst in Bleipfannen und zuletzt in Glas- oder Platinretorten bis zu einem spec. Gewicht von 1,84 vorgenommen wird.

Neuere Verfahren zur Gewinnung der Schwefelsäure.

Von den vielen in neuerer Zeit angewandten Methoden zur Darstellung der Schwefelsäure wollen wir nur einige kurz berühren.

Schneider gründete seine Fabrikationsmethode darauf, dass poröse Körper die Verbindung der schwefligen Säure mit dem Sauerstoff veranlassen. Zu diesem Zwecke wurden schweflige Säure, Luft und Wasserdampf durch Bimsstein enthaltende Thonröhren geleitet.

Persoz, dessen Verfahren zur Darstellung der Schwefelsäure im Grossen viele Vortheile bietet, begründete seine Methode einerseits auf das Verhalten der schwefligen Säure durch erhitzte verdünnte Salpetersäure in Schwefelsäure übergeführt zu werden, andererseits darauf, dass Untersalpetersäure bei Gegenwart von Wasserdampf und atmosphärischer Luft in Salpetersäure umgesetzt wird, und wieder zur Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure verwendet werden kann.

Der hiezu nothwendige Apparat besteht aus drei Haupttheilen. In dem ersten Haupttheile, dem Erzeugungsapparate der schwefligen Säure, geschieht das Verbrennen des Schwefels oder das Rösten von Schwefelkiesen in eisernen Cylindern, in welche mittelst eines Gebläses atmosphärische Luft eingeleitet wird. Die gebildete schweflige Säure entweicht in den zweiten Theil des Apparates, trifft hier mit Salpetersäure, die mit der sechsfachen Menge Wasser verdünnt und auf + 100° C. (= 80° R.) erhitzt wird, zusammen. Die Salpetersäure wird dadurch auf bekannte Weise zerlegt, es bildet sich Schwefelsäure und Untersalpetersäure. Letztere geht mit überschüssiger atmosphärischer Luft in den dritten Theil des Apparates, kommt dort mit Wasser in Berührung und wird wieder Salpetersäure.

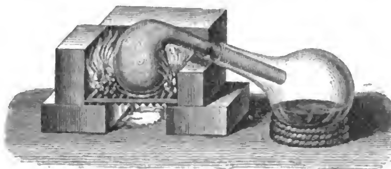
Verunreinigungen.

Die englische Schwefelsäure des Handels ist nie rein; sie enthält fast immer schwefelsaures Bleioxyd, zuweilen schweflige Säure, Untersalpetersäure, Salpetersäure, Salzsäure, Selen, schwefelsaures Kali oder Natron, Gyps, Eisensalze und häufig auch arsenige Säure. Obgleich die Verunreinigungen der käuflichen Schwefelsäure für die meisten gewerblichen Verwendungen ohne nachtheiligen Einfluss sind, so ist doch für manche, namentlich rein chemische Zwecke erforderlich, eine vollkommen reine Säure zu haben.

Reine Schwefelsäure.

Man befreit die käufliche Schwefelsäure von ihren gewöhnlichen Verunreinigungen durch vorsichtige Destillation in Glasretorten. Zu diesem Zwecke stellt man die Retorte mit der Schwefelsäure in einen ringförmigen Rost, Fig. 28, auf eine etwa zollhohe Lage von Asche, überschüttet sie dann ringsum mit Sand und nimmt die Destillation über freiem Feuer vor, indem man die ersten und letzten Antheile des Destillats als unrein entfernt. Im reinen Zustande ist sie eine klare, farb- und geruchlose Flüssigkeit, hat ein spec.

Fig. 28.



Gewicht von 1,83 bis 1,84 und kommt in den Handel unter dem Namen rectificirte oder reine Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure findet in den Gewerben eine ausgedehnte Anwendung. Man benutzt sie zum Beizen des Eisens, zum Reinigen des Blechs vor dem Verzinnen, zur Scheidung des Goldes vom Silber, zur Bereitung der Stearinkerzen, zum Reinigen des Oels, zum Verseifen der Fette und Oele, in der Färberei und Kattundruckerei; ferner zur Darstellung des Pergamentpapiers, zur Bereitung der Wichse u. s. w. Gewerbliche Anwendung.

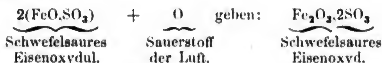
Ausserdem findet sie Verwendung zur Darstellung vieler Säuren, des Sauerstoff- und Wasserstoffgases, zur Bereitung des Chlors, des Phosphors, zur fabrikmässigen Darstellung von Glaubersalz, schwefelsaurem Ammoniak, Alaun, Eisen- und Kupfervitriol, Stärkezucker und verschiedener anderer Präparate.

## Rauchende Schwefelsäure.

Die sogenannte rauchende Schwefelsäure oder das Nordhäuser Vitriolöl ist ein Gemenge von wasserfreier Schwefelsäure und Schwefelsäurehydrat. Sie ist eine dickflüssige, braungefärbte, höchst ätzende saure Flüssigkeit von 1,9 spec. Gewicht. An der Luft stösst sie, indem sie derselben Feuchtigkeit entzieht, starke weisse Nebel aus. Bei 0° scheidet sie das oben erwähnte Hydrat der Schwefelsäure $2SO_3,HO$ in grossen Krystallen aus und erstarrt. Rauchende Schwefelsäure.

Die rauchende Schwefelsäure wird fabrikmässig aus Eisenvitriol (schwefelsaures Eisenoxydul) dargestellt. Zur Darstellung eines Eisenvitriols für den genannten Zweck, eignen sich am besten die sogenannten Schwefelbrände, die bei der Gewinnung des Schwefels aus Kiesen als Rückstand bleiben und einfach-Schwefeleisen enthalten. Das Letztere besitzt die Eigenschaft an feuchter Luft Sauerstoff aufzunehmen und sich nach längerer Zeit in schwefelsaures Eisenoxydul zu verwandeln, das durch Auslaugen mit Wasser und Abdampfen der Lauge gewonnen wird. Auch die Mutterlauge, die in den Alaunwerken nach der Gewinnung des Alauns und Eisenvitriols zurückbleibt, wird benützt, indem man sie zur Trockne verdampft, um den noch in ihr enthaltenen Eisenvitriol für die Darstellung der rauchenden Schwefelsäure zu gewinnen. Darstellung.

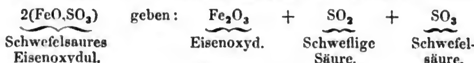
Der auf die eine oder andere Weise erhaltene rohe Eisenvitriol (schwefelsaures Eisenoxydul) wird in gemauerten Kästen unter dem Einflusse der Luft einer Röstung unterworfen, um ihn von seinem Krystallwasser zu befreien, und gleichzeitig das Eisen vollständig in Oxydsalz überzuführen.



$$\underbrace{2(FeO.SO_3)}_{\text{Schwefelsaures Eisenoxydul.}} + \underbrace{O}_{\text{Sauerstoff der Luft.}} \text{ geben: } \underbrace{Fe_2O_3.2SO_3}_{\text{Schwefelsaures Eisenoxyd.}}$$

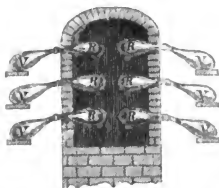
Die Ueberführung des Eisenoxydulsalzes in Oxydsalz ist für die Ausbeute an rauchender Schwefelsäure von hohem Werthe; denn nach diesem Verfahren wird beim Glühen sämmtliche im Eisenvitriol enthaltene Schwefelsäure gewonnen, während die Ausbeute durch Glühen von Eisenvitriol ohne vorhergegangene Röstung nur die Hälfte beträgt. Beim Rösten liefert nämlich die atmosphärische Luft den Sauerstoff, durch den das Eisen in Oxydsalz übergeführt wird; beim Glühen von Eisenvitriol ohne Luftzutritt aber wird die Hälfte der Schwefelsäure

zersetzt, indem sie unter Entwicklung von schwefliger Säure, Sauerstoff an das Eisen abgibt und dieses in Eisenoxyd verwandelt, denn:



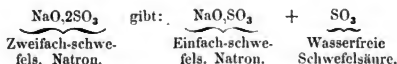
$$\underbrace{2(FeO,SO_3)}_{\text{Schwefelsaures Eisenoxydul.}} \text{ geben: } \underbrace{Fe_2O_3}_{\text{Eisenoxyd.}} + \underbrace{SO_2}_{\text{Schweflige Säure.}} + \underbrace{SO_3}_{\text{Schwefelsäure.}}$$

Fig. 29.



Die Gewinnung der rauchenden Schwefelsäure geschieht durch trockene Destillation des gerösteten Eisenvitriols, Vitriolstein genannt, in feuerfesten thönernen Retorten R, Fig. 29, von denen über 200 in einem Galeerenofen liegen. Sobald sich weisse Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure zeigen, werden die Vorlagen V mit den Retorten verbunden. In den Vorlagen befindet sich englische Schwefelsäure (Schwefelsäurehydrat), von welcher die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure aufgenommen werden. Das Feuer wird nach und nach gesteigert, bis der ganze Inhalt des Ofens in starke Rothgluth gekommen und alle Schwefelsäure ausgetrieben ist, wozu etwa 36 Stunden erforderlich sind. Die Retorten werden nach dem Erkalten entleert, wieder mit Vitriolstein gefüllt und die Destillation von Neuem begonnen. Der braunrothe Rückstand in den Retorten ist fast reines Eisenoxyd, und kommt, nachdem er vorher mit Wasser ausgewaschen, unter dem Namen Todtenkopf, Colcothar oder englisches Roth in den Handel.

In Frankreich benutzt man gegenwärtig das zweifach-schwefelsaure Natron zur fabrikmässigen Darstellung der rauchenden Schwefelsäure. Zu diesem Zwecke verwandelt man Glaubersalz (einfach-schwefelsaures Natron) durch Zusatz von englischer Schwefelsäure in zweifach saures Salz, befreit dasselbe durch Erhitzen von seinem Krystallwasser und unterwirft es wie den Vitriolstein auf die oben angegebene Weise der Destillation. Die bei der Destillation entweichenden Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure treten in die Vorlagen und werden dort von der in denselben befindlichen englischen Schwefelsäure aufgenommen. In den Retorten bleibt als Rückstand Glaubersalz, das man wieder benutzen kann. Den Vorgang wird folgende Gleichung versinnlichen:



$$\underbrace{NaO,2SO_3}_{\text{Zweifach-schwefels. Natron.}} \text{ gibt: } \underbrace{NaO,SO_3}_{\text{Einfach-schwefels. Natron.}} + \underbrace{SO_3}_{\text{Wasserfreie Schwefelsäure.}}$$

Gewerbliche Anwendung. Die rauchende Schwefelsänre dient fast ausschliesslich in der Färberei zum Auflösen des Indigo. In chemischen Laboratorien wird sie verwendet zur Darstellung der wasserfreien Schwefelsäure.

## Unterschweflige Säure. $S_2O_2$.

Die unterschweflige Säure ist nur in Verbindung mit Basen bekannt; im freien Zustande zerfällt sie rasch in schweflige Säure und Schwefel.

Sie bildet sich, wenn man die Lösung eines schwefligsauren Salzes

mit überschüssigen Schwefelblumen kocht; ferner wenn man Zink in wässeriger schwefliger Säure auflöst, und beim Kochen von Kali-, Natron- oder Barytlösung mit Schwefel. Im ersten Falle erhält man ein unterschwefligsaures Salz ($NaO,SO_2 + S = NaO,S_2O_2$), im zweiten schwefligsaures und unterschwefligsaures Zinkoxyd ($2Zn + 3SO_2 = ZnO,SO_2 + ZnO,S_2O_2$), im letzten ein Schwefelmetall neben einem unterschwefligsauren Salz ($3KO + 12S = 2KS_5 + KO,S_2O_2$).

Die unterschweflige Säure ist in soweit wichtig, als alle löslichen unterschwefligsauren Salze die Eigenschaft besitzen, die Verbindungen des Silbers mit Chlor, Brom, Jod aufzulösen, und dass sie durch Chlor in schwefelsaure Salze verwandelt werden. Wegen dieser Eigenschaften hat auch das unterschwefligsaure Natron (s. dessen Anwendung) zu verschiedenen Zwecken eine ausgedehnte Anwendung gefunden. Unterschwefligs. Salze.

### Verbindungen des Schwefels mit Wasserstoff.

Man kennt zwei Verbindungen des Schwefels mit Wasserstoff, den Schwefelwasserstoff, HS und den Doppelt-Schwefelwasserstoff, $HS_2$. Schwefel u. Wasserstoff.

## Schwefelwasserstoff. HS.

(Schwefelwasserstoffsäure.)

In der Natur findet sich der Schwefelwasserstoff in den sogenannten Schwefelwässern oder Schwefelquellen. Er bildet sich bei der Fäulniss schwefelhaltiger organischer Substanzen, daher sein Auftreten in faulen Eiern, Abtritten u. s. w. Vorkommen.

Der Schwefelwasserstoff oder die Schwefelwasserstoffsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, nach faulen Eiern riechendes Gas. Sein spec. Gewicht ist 1,1912. Das Schwefelwasserstoffgas ist eines der giftigsten Gase, denn es reichen eingeathmet schon geringe Mengen hin, sehr gefährliche, ja tödtliche Wirkungen hervorzubringen. Solchen giftigen Wirkungen sind besonders die Arbeiter ausgesetzt, welche die Aufgabe haben, Abtrittsgruben auszuleeren. Um Räume, die mit Schwefelwasserstoffgss erfüllt sind, schnell davon zu reinigen, dient am besten eine Mischung von Chlorkalk und Essig. Aus dieser entwickelt sich in kurzer Zeit viel Chlor, welches unter Abscheidung des Schwefels den Wasserstoff aufnimmt und Chlorwasserstoff (Salzsäure) bildet. Es ist brennbar und verbrennt an der Luft mit blauer Flamme zu Wasser und schwefliger Säure. Unter einem starken Drucke kann das Schwefelwasserstoffgas zu einer wasserhellen, sehr beweglichen Flüssigkeit verdichtet werden, die bei — 85° C. (= 68° R.) erstarrt, aber bei aufgehobenem Drucke unter Explosion wieder gasförmig entweicht. Eigenschaften.

Das Wasser nimmt bei gewöhnlicher Temperatur 3 bis 4 Raumtheile von Schwefelwasserstoffgas auf, ertheilt diesem den Geruch des Gases, und findet in den chemischen Laboratorien unter dem Namen Schwefelwasserstoffwasser häufige Verwendung. Unter dem Einflusse der atmosphärischen Luft wird es milchig, indem der Wasserstoff sich mit dem atmosphärischen Sauerstoff zu Wasser verbindet und der Schwefel in fein zertheiltem Zustande ausgeschieden wird. Man muss desshalb das Schwefelwasserstoffwasser, um es vor baldiger Zersetzung zu schützen, in gut verschlossenen und ganz gefüllten Gläsern aufbewahren. Schwefelwasserstoffwasser.

**Verhalten zu Metalloiden, Metallen u. Metalloxyden.**

Der Schwefelwasserstoff wird durch Glühhitze zum Theil in Schwefel und Wasserstoff zerlegt. Chlor, Brom und Jod zersetzen ihn ebenfalls unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure. Selbst durch viele Metalle wird er zersetzt, indem sie den Wasserstoff in Freiheit setzen und sich mit dem Schwefel zu Schwefelmetallen vereinigen. Eine ähnliche Zersetzung findet Statt, wenn Schwefelwasserstoff mit gewissen Metallsalzlösungan zusammen kommt, da der Sauerstoff der Metalloxyde mit dem Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs Wasser bildet und der Schwefel in Verbindung mit Metall, als Schwefelmetall ausgeschieden wird. Auf dem Verhalten des Schwefelwasserstoffs zu Metallen und Metalloxyden beruht das Anlaufen des Silbers, des Kupfers, die bräunlichschwarze Farbe von Bleiweissanstrichen, das Schwarzwerden von Oelgemälden durch schwefelwasserstoffhaltige Ausdünstungen.

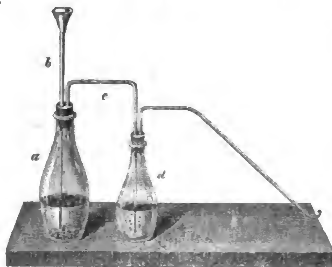
Da die meisten Lösungen der Metallsalze durch Schwefelwasserstoffgas oder durch Schwefelwasserstoffwasser in Wasser und Schwefelmetalle zerlegt werden, die letzteren aber in Wasser unlöslich sind und oft eine auffallende Farbe zeigen, so findet der Schwefelwasserstoff in Lösung oder als Gas häufig Anwendung zur Scheidung und Erkennung der Metalle.

**Sulfosalze.**

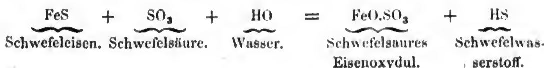
Der Schwefelwasserstoff ist eine Säure (Sulfosäure), röthet blaues Lackmuspapier und verbindet sich mit den Schwefelmetallen (Sulfobasen) zu Sulfosalzen.

**Darstellung.**

Fig. 30.

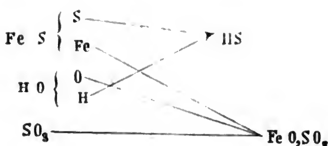



Dargestellt wird das Schwefelwasserstoffgas durch Zersetzung von Schwefelmetallen mit verdünnten Säuren, wozu man gewöhnlich das Einfach-Schwefeleisen verwendet. Zu diesem Zwecke übergiesst man in einer Glasflasche a, Fig. 30, Schwefeleisen mit etwas Wasser und setzt durch die Trichterröhre b allmälig Schwefelsäure zu. Das sich entwickelnde Gas wird durch c in d geleitet und dort gewaschen. Der Vorgang hierbei ist folgender: Kommen Schwefeleisen, Wasser und Schwefelsäure zusammen, so wird das Wasser zersetzt; der Sauerstoff desselben bildet mit dem Eisen Eisenoxydul, welches sich mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Eisenoxydul vereinigt; Wasserstoff und Schwefel treten im Augenblicke ihres Freiwerdens zu Schwefelwasserstoff zusammen, der gasförmig entweicht. Folgende Gleichung und nachstehendes Schema werden dies anschaulich machen.

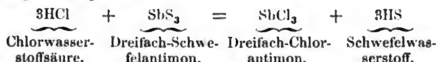


$$\underbrace{FeS}_{\text{Schwefeleisen.}} + \underbrace{SO_3}_{\text{Schwefelsäure.}} + \underbrace{HO}_{\text{Wasser.}} = \underbrace{FeO.SO_3}_{\text{Schwefelsaures Eisenoxydul.}} + \underbrace{HS}_{\text{Schwefelwasserstoff.}}$$

Oder:




Das Schwefeleisen enthält meist noch metallisches Eisen, welches mit Schwefelsäure Wasserstoffgas entwickelt, das sich dem Schwefelwasserstoff beimengt. Will man ganz reines Schwefelwasserstoffgas bereiten, so nimmt man Schwefelantimon, zersetzt dieses durch Chlorwasserstoffsäure und beschleunigt die Zersetzung durch Erwärmung. Der Vorgang ist folgender:




Im freien Zustande ist der Schwefelwasserstoff leicht an seinem Geruch zu erkennen, und daran, dass sich ein mit essigsaurer Bleioxydlösung (Bleizucker) getränktes Papierstreifchen mit einem braunschwarzen, glänzenden Häutchen von Schwefelblei überzieht. Erkannt wird der Schwefelwasserstoff ferner in Lösung, sowie in seinen löslichen Verbindungen durch sein Verhalten zu Auflösungen gewisser Metallsalze. Silber-, Kupfer- und Bleisalze geben schwarzbraune, arsenige Säure gelbe, Antimonoxydsalze orangefarbene Niederschläge. Erkennung des Schwefelwasserstoffs.

## Doppeltschwefelwasserstoff (Wasserstoffschwefel). $HS_2$.

Gelbe, ölartige, sehr unangenehm riechende Flüssigkeit. In Berührung mit Luft oder Wasser zersetzt sie sich schnell in Schwefelwasserstoffgas und Schwefel. Man erhält diese Verbindung durch Eingiessen einer Lösung von Zweifach-Schwefelkalium in Chlorwasserstoffsäure.

## Selen. Se.

Das Selen kommt in der Natur nur selten vor; es ist häufig ein Begleiter des gediegenen Schwefels und findet sich in Verbindung mit Metallen, gemengt mit Schwefelmetallen als Selenblei, Seleneisen und Selenkupfer. Es findet sich ferner in der Schwefelsäure und in dem Schlamme der Bleikammern, wenn selenhaltiger Schwefel oder selenhaltige Schwefelkiese zur Darstellung der Schwefelsäure verwendet wurden, so wie als Flugstaub in den Schornsteinen der Röstöfen, beim Rösten des Kupfer-, Roh- und Spursteins auf dem Entsilberungswerke der Mannsfeldergewerkschaft. Vorkommen.

Das Selen kann wie der Schwefel in verschiedenen Zuständen (allotropische Zustände) erhalten werden. In sehr fein zertheiltem Zustande stellt das Selen ein rothes Pulver dar, das bei 200° C. (= 160° R.) schmilzt. Vor dem Erstarren wird es weich und zähe, lässt sich in feine Fäden ausziehen und in Formen drücken. Wird es nach dem Eigenschaften.

Schmelzen schnell abgekühlt, so erstarrt es zu einer glasartigen, braungefärbten Masse, die in dünneren Schichten durchsichtig und dann roth gefärbt erscheint. Sein spec. Gewicht beträgt 4,23. Durch längeres Erwärmen des glasartigen Selens wird es krystallinisch und hat ein spec. Gewicht ven 4,80. Aus einer gesättigten Lösung des Selens in Schwefelkohlenstoff scheidet sich das Selen in undurchsichtigen schwarzen Krystallen aus und besitzt alsdann ein spec. Gewicht von 4,50. Bei + 700° C. (= 560° R.) bildet es einen dicken gelben Dampf.

So wie der Schwefel ist auch das Selen verbrennlich. Entzündet verbrennt es mit bläulicher Flamme und verbreitet dabei einen unangenehmen, stinkenden, faulem Rettig ähnlichen Geruch.

Gewinnung. Zur Gewinnung des Selens stellt man aus unreinem Selen, sowie es in dem Schlamme der Schwefelsäurefabriken vorkommt oder aus Selenmetallen durch Auflösen in Salpetersäure zuerst selenige Säure dar, und zersetzt diese durch schweflige Säure, wobei das Selen in Form eines rothen Pulvers ausgeschieden wird. Das ausgeschiedene Selen wird gesammelt, getrocknet, destillirt und in Stangen gegossen.

In neuerer Zeit wird das Selen aus dem oben genannten Flugstaub im Grossen gewonnen. Zu diesem Zwecke wird das kohlenhaltige Selen von den mechanisch beigemengten erdigen Bestandtheilen durch Waschen mit Wasser und Abschlämmen getrennt, auf einem Filter mit Salzsäure und destillirtem Wasser ausgewaschen, getrocknet, und in einer Thonretorte der Destillation unterworfen.

Anwendung. Ausser zur Anfertigung von Medaillen hat das Selen in den Gewerben noch keine Anwendung gefunden.

## Verbindungen des Selens mit Sauerstoff.

Das Selen vereinigt sich mit dem Sauerstoff in drei Verhältnissen.

Selenoxyd. **Selenoxyd**, SeO. Obgleich dieses Oxyd noch nicht dargestellt ist und die Eigenschaften bis jetzt noch nicht näher bekannt sind, so wird es doch als die Verbindung angesehen, welche sich beim Verbrennen des Selens an der Luft bildet und den eigenthümlichen Geruch nach faulem Rettig verbreitet.

Selenige Säure. **Selenige Säure**, $SeO_2$. Feine, weisse Krystallnadeln, leicht löslich in Wasser. In ihrer Auflösung wird sie durch Eisen, Zink, schweflige Säure zersetzt und Selen als ein rothes Pulver ausgeschieden. Sie entsteht beim Verbrennen von Selen im Sauerstoffgase oder durch Oxydation des Selens mit einer Mischung von Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure.

Selensäure. **Selensäure**, $SeO_3$. Die Selensäure ist eine starke Säure und der Schwefelsäure sehr ähnlich; ihre Lösung lässt sich bis zu einem spec. Gewicht von 2,6 eindampfen, wird aber bei höherer Temperatur, sowie auch durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Sie bildet sich beim Schmelzen von Selen oder Selenblei mit salpetersaurem Kali, wobei selensaures Kali entsteht. Durch Zersetzung dieses selensauren Salzes mit einem löslichen Bleisalz wird selensaures Bleioxyd gefällt, das durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird; es bildet sich Schwefelblei und Selensäure, welche im Wasser gelöst bleibt.

## Verbindung des Selens mit Wasserstoff.

Selenwasserstoff. **Selenwasserstoff (Selenwasserstoffsäure)**, HSe. Der Selenwasserstoff ist ein dem Schwefelwasserstoff ähnlich riechendes,

farbloses giftiges Gas. Auf der Haut erregt es heftige Schmerzen unter Zurücklassung rothbrauner Flecken. Im Wasser ist es in reichlicher Menge löslich. Man stellt den Selenwasserstoff dar, durch Behandeln von Seleneisen mit Chlorwasserstoffsäure.

### Verbindungen des Selens mit Schwefel.

Selen und Schwefel lassen sich in jedem Verhältnisse zusammenschmelzen. Der in der Natur vorkommende selenhaltige Schwefel ist rothgelb. Selenschwefel.

## Tellur. Te.

Das Tellur, welches in der Natur sehr selten vorkommt, findet sich zuweilen gediegen. Häufiger begegnet man ihm in Verbinduug mit Metallen, namentlich mit Gold, Silber, Blei, Antimon, Wismuth und Eisen. Vorkommen.

In Hinsicht seiner äusseren Eigenschaften gehört das Tellur in die Reihe der Metalle, nach seinen chemischen Eigenschaften wird es den Metalloiden eingereiht. Das Tellur ist silberweiss, 'stark metallglänzend, krystallisirt, hat ein spec. Gewicht von 6,183, schmilzt bei Rothglühhitze, verdampft in höherer Temperatur, und lässt sich destilliren. An der Luft erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit bläulicher Flamme. Eigenschaften.

Aus seinen Metallverbindungen kann das Tellur, wie das Selen gewonnen werden. Gewinnung.

### Verbindungen des Tellurs mit Sauerstoff.

Tellurige Säure, $TeO_2$. Weisser, fester, in Wasser wenig löslicher Körper, der in starker Hitze schmilzt und sich verflüchtigt. Die tellurige Säure bildet sich beim Verbrennen des Tellurs an der Luft oder im Sauerstoffgase, ebenso beim Behandeln mit Salpetersäure, welche das Tellur oxydirt und auflöst. Tellurige Säure.

Tellurssäure, $TeO_3$. Farblose Krystalle, löst sich in Wasser, reagirt stark sauer und wird durch Erhitzen zersetzt. Sie bildet sich wie die Seleusäure durch Schmelzen von Tellur oder Tellurmetallen mit salpetersaurem Kali. Tellursäure.

### Verbindung des Tellurs mit Wasserstoff.

Tellurwasserstoff (Tellurwasserstoffsäure), HTe. Farbloses, unangenehm riechendes Gas. Der Tellurwasserstoff bildet sich durch Behandeln von Tellurmetallen mit Chlorwasserstoffsäure. Tellurwasserstoff.

### Verbindungen des Tellurs mit Schwefel.

Tellur und Schwefel lassen sich in jedem Verhältniss zusammenschmelzen. Tellurschwefel.

## Chlor. Cl.

Das Chlor findet sich in der Natur niemals im freien Zustande, dagegen in Verbindung mit Metallen namentlich mit Natrium als Kochsalz (Chlornatrium) in ausgedehnten Lagern und im Meerwasser. In Vorkommen.

geringer Menge verbunden mit anderen Metallen im Meerwasser, in Salzsoolen und Mineralwässern.

Eigenschaften. Das Chlor ist ein grünlich gelbes Gas, von durchdringend unangenehmem Geruch. Sein spec. Gewicht ist 2,44. In kleiner Menge eingeathmet bewirkt es Husten, in grösseren Mengen sogar Bluthusten, überhaupt die schlimmsten Zufälle, ja selbst den Tod. Es kann zu einer gelben Flüssigkeit von 1,33 spec. Gewicht verdichtet, aber nicht in fester Form erhalten werden.

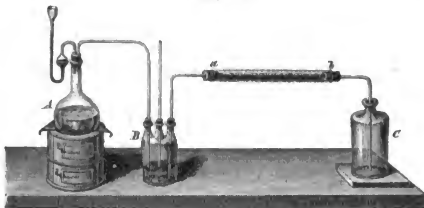
Chlorwasser und Chlorhydrat. In Wasser ist das Chlorgas in reichlicher Menge löslich und bildet damit eine Flüssigkeit, das Chlorwasser, welches den Geruch und die Farbe des Chlors besitzt. Bei 0° verbindet sich das Chlor mit Wasser zu einer grüngelben krystallinischen Substanz, zu Chlorhydrat ($Cl + 10HO$). Das Chlorwasser lässt sich im Dunkeln und in gut verschlossenen Flaschen ohne Veränderung aufbewahren, wird aber durch die Einwirkung des Lichtes zersetzt, indem sich Chlorwasserstoffsäure bildet, während Sauerstoff frei wird.

Chlorverbindungen unter Feuererscheinung. Das Chlor verbindet sich mit vielen Körpern unter Verbrennungserscheinungen wie z. B. mit Phosphor. So vereinigt es sich auch mit den meisten Metallen unter lebhafter Feuererscheinung. Wirft man z. B. feingepulvertes Antimon in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche, so fängt es Feuer, während es im Sauerstoffgase unverändert bleibt.

Chlor wirkt bleichend u. zerstörend. Das Chlor besitzt die Eigenschaft die meisten organischen Substanzen, besonders bei Gegenwart von Wasser und unter dem Einflusse des Lichtes zu zersetzen, wobei es einerseits diesen Wasserstoff entzieht und Chlorwasserstoffsäure bildet, andererseits sich mit dem Wasserstoff des Wassers vereinigt und Sauerstoff in Freiheit setzt. Hierauf beruht seine bleichende Wirkung auf organische Farbstoffe, seine Verwendung als kräftig wirkendes Oxydationsmittel, und seine reinigende Wirkung auf verpestete Luft.

Darstellung aus Chlorwasserstoffsäure, Zur Darstellung des Chlors bedient man sich der Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) und des Manganhyperoxyds (Braunstein). Man bringt

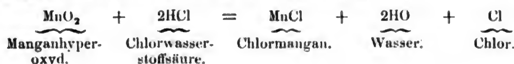
Fig. 31.



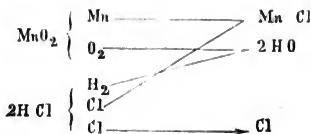

den gepulverten Braunstein in den Kolben A, Fig. 31, giesst durch die Trichterröhre die Chlorwasserstoffsäure ein, und erwärmt das Gemisch gelinde über Kohlenfeuer. Das Gas gelangt zuerst in die Waschflasche B, in der sich etwas Wasser befindet, und wird hier von der immer mit übergehenden Chlorwasserstoffsäure befreit. Aus der Waschflasche wird das Gas in die pneumatische Wanne geleitet und hier über warmem Wasser oder über einer gesättigten Kochsalzauflösung aufgefangen. Soll das Gas rein und frei von Wasser erhalten werden, so lässt man es durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre a b streichen und es wird nun

getrocknet in die trockene leere Flasche C mittelst einer bis nahezu auf den Boden reichenden Glasröhre geleitet. Beim Einströmen des Gases in die Flasche, sammelt sich das Gas in dem unteren Theile an und verdrängt allmälig die in derselben befindliche atmosphärische Luft. An der bekannten Farbe des Chlors erkennt man dann, ob die Flasche gefüllt ist.

Der Vorgang bei der Darstellung des Chlors aus Chlorwasserstoffsäure durch Erwärmen mit Manganhyperoxyd ist folgender: Der im Manganhyperoxyd enthaltene Sauerstoff tritt an den Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure und bildet Wasser; ein Theil des freigewordenen Chlors vereinigt sich mit dem Mangan zu Chlormangan, während der andere Theil Chlor als Gas entweicht. Folgende Gleichung und nachstehendes Schema werden dies deutlich machen.

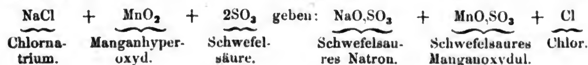



Oder:

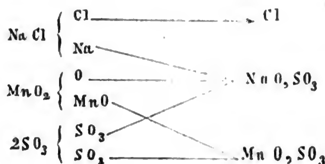



Man kann das Chlorgas auch aus Chlornatrium (Kochsalz) durch Behandlung desselben mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure darstellen. Zu diesem Zwecke erwärmt man 1 Thl. gepulverten Braunstein, 1 Thl. Kochsalz und 2 Thle. Schwefelsäure, die man mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt. Zur Darstellung dient der Apparat Fig. 31. aus Chlornatrium,

Bei der Einwirkung von Chlornatrium, Braunstein und Schwefelsäure wird schwefelsaures Natron und schwefelsaures Manganoxydul gebildet, während der ganze Chlorgehalt des Kochsalzes in Freiheit gesetzt wird, denn:

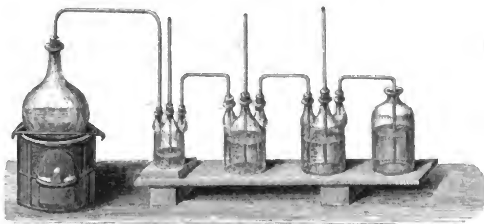



Oder :



Zur Darstellung des Chlorwassers wird das auf die angebene Weise bereitete Chlorgas durch eine Reihe mit destillirtem Wasser gefüllte dreihalsige Flaschen, Fig. 32, geleitet, wo es von dem Wasser

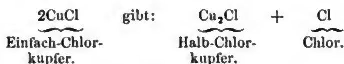
Fig. 32.



aufgelöst wird. Solche Flaschen nennt man Woulff'sche Flaschen, einen derartigen Apparat einen Woulff'schen Apparat.

Im Kleinen bedient man sich zur Darstellung des Chlors oder des Chlorwassers gläserner Gefässe, während im Grossen Gefässe aus Steingut oder Blei verwendet werden.

aus Einfach-Chlorkupfer. Ein neues Verfahren der Darstellung von Chlorgas besteht in der Zersetzung von Einfach-Chlorkupfer durch Wärme, denn:



$$\underbrace{2CuCl}_{\text{Einfach-Chlorkupfer.}} \text{ gibt: } \underbrace{Cu_2Cl}_{\text{Halb-Chlorkupfer.}} + \underbrace{Cl}_{\text{Chlor.}}$$

Zu diesem Behufe wird das krystallisirte Einfach-Chlorkupfer mit Sand vermischt, vollständig entwässert und in Thonretorten erhitzt, wodurch obige Zersetzung stattfindet. Das hierbei entstandene Halb-Chlorkupfer wird durch Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure wieder in Einfach-Chlorkupfer verwandelt, aus diesem wieder Chlorgas dargestellt u. s. f.

Erkennung des Chlors. Das Chlor ist sowohl frei als in wässeriger Lösung leicht durch seinen Geruch, und durch seine bleichende Wirkung auf Pflanzenfarben (Lackmuspapier und Indigolösung) zu erkennen. In seinen Verbindungen ist es am sichersten erkennbar durch salpetersaures Silberoxyd, welches in den Auflösungen derselben weisse, im Licht sich bläuende, in Ammoniakflüssigkeit sich lösende, in Salpetersäure unlösliche Niederschläge erzeugt.

Gewerbliche Anwendung. In den Gewerben findet das Chlor eine ausgedehnte Anwendung als Bleichmittel, namentlich zum Bleichen von Leinwand, Baumwolle, Kattun und der Lumpen zur Papierfabrikation. Man benutzt hierzu entweder verdünntes Chlorwasser oder den Chlorkalk, den wir später kennen lernen werden.

Ausserdem findet das Chlor Anwendung zur Zerstörung gesundheitsschädlicher Stoffe und zur Beseitigung übler Gerüche in Krankenzimmern und Hospitälern.

## Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff.

Chlor und Sauerstoff.

Die wichtigsten Sauerstoffverbindungen des Chlors sind folgende:

| | |
|---|---|
| Unterchlorige Säure . | $ClO$ |
| Chlorige Säure . . . | $ClO_3$ |
| Unterchlorsäure . . | $ClO_4$ |
| Chlorsäure . . . . | $ClO_5$ |
| Ueberchlorsäure . . | $ClO_7$. |

Von diesen Verbindungen werden wir für unsere Zwecke blos die Chlorsäure, die Ueberchlorsänre und die unterchlorige Säure näher betrachten.

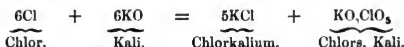
## Chlorsäure. $ClO_5$.

Eigenschaften.

Die Chlorsäure bildet eine farb- und geruchlose, stark sauer schmeckende, syrupdicke Flüssigkeit. Blaues Lackmuspapier wird von ihr geröthet, bald darauf aber gebleicht. Bei einer Temperatur von + 40° C. (= 32° R.) zerfällt sie in Ueberchlorsäure, die gelöst bleibt, und in chlorige Säure, welche entweder als ein gelbes Gas entweicht, oder je nach der Temperatur noch weiter in Chlor und Sauerstoff zerlegt wird. Die Chlorsäure gibt sehr gerne Sauerstoff an andere Körper ab und verwandelt sie in höhere Sauerstoffverbindungen wie z. B. schweflige Säure in Schwefelsäure, phosphorige Säure in Phosphorsäure. Leinwand oder Papier mit Chlorsäure getränkt und bei gelinder Wärme getrocknet, verbrennen unter Funkensprühen. Durch Chlorwasserstoffsäure wird die Chlorsäure in Chlor und Wasser zerlegt; eine Zerlegung die man auch zur Erzeugung von Chlorgas benutzen kann.

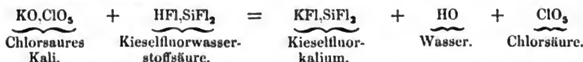
Darstellung.

Die Darstellung der Chlorsäure beruht auf der Bildung eines chlorsauren Salzes und auf der Abscheidung derselben aus einem solchen Salze durch eine andere Säure. Zu diesem Zwecke leitet man Chlorgas im Ueberschusse in concentrirte Kalilauge. Es bildet sich Chlorkalium, welches in der Flüssigkeit gelöst bleibt, und chlorsaures Kali, das sich in weissen krystallinischen Blättchen ausscheidet, denn:



$$\underbrace{6Cl}_{\text{Chlor.}} + \underbrace{6KO}_{\text{Kali.}} = \underbrace{5KCl}_{\text{Chlorkalium.}} + \underbrace{KO,ClO_5}_{\text{Chlors. Kali.}}$$

Das erhaltene chlorsaure Kali wird nun zur Abscheidung der Chlorsäure verwendet, indem man in eine Lösung dieses Salzes, Kieselfluorwasserstoffsäure giesst, die mit dem Kali eine schwerlösliche Verbindung (Kieselfluorkalium) und Wasser bildet, während die freigewordene Chlorsäure in der Flüssigkeit in Lösung bleibt, welche unter der Glocke einer Luftpumpe verdampft wird. Den Vorgang wird nachstehende Formelgleichung versinnlichen:



$$\underbrace{KO,ClO_5}_{\text{Chlorsaures Kali.}} + \underbrace{HFl,SiFl_2}_{\text{Kieselfluorwasserstoffsäure.}} = \underbrace{KFl,SiFl_2}_{\text{Kieselfluorkalium.}} + \underbrace{HO}_{\text{Wasser.}} + \underbrace{ClO_5}_{\text{Chlorsäure.}}$$

Chlorsaure Salze.

Die Chlorsäure bildet mit Basen die chlorsauren Salze. In der Hitze werden sie zersetzt, verlieren ihren Sauerstoff und hinterlassen ein Chlormetall. (Hierauf beruht die Darstellung des Sauerstoffgases aus chlorsaurem Kali). Auf glühende Kohlen geworfen, bewirken sie

eine lebhafte Verbrennung. Mit Kohle, Schwefel oder Phosphor, sowie mit allen organischen Substanzen erhitzt, explodiren sie heftig. Man muss daher die grösste Vorsicht beobachten und sich hüten, chlorsaure Salze mit verbrennlichen oder organischen Körpern zusammenzureiben oder zu erwärmen. Mit Schwefelsäure behandelt, entwickeln sie ein gelbes Gas, die Unterchlorsäure, welche schon bei gelinder Erwärmung oder wenn sie mit brennbaren Stoffen zusammenkommt, mit der grössten Heftigkeit explodirt.

Gewerbliche Anwendung. In den Gewerben wird die Chlorsäure als solche nicht angewendet, aber ihre Verbindungen mit Basen, die chlorsauren Salze, finden zur Darstellung von Zündmassen und Feuerwerken häufige Anwendung.

## Ueberchlorsäure. $ClO_7$.

Eigenschaften. Die Ueberchlorsäure ist eine farb- und geruchlose, sauer schmeckende Flüssigkeit von 1,65 spec. Gewicht. Sie destillirt bei einer Temperatur von + 200° C (= 160° R.), und röthet Lackmuspapier ohne es zu bleichen. Auf brennbare und organische Substanzen wirkt sie nicht so heftig ein wie Chlorsäure; durch Chlorwasserstoffsäure wird sie nicht zersetzt.

Darstellung. Man gewinnt die Ueberchlorsäure aus dem überchlorsauren Kali und erhält das letztere aus dem chlorsauren Kali. Bei der Darstellung des Sauerstoffs aus chlorsaurem Kali haben wir gesehen, dass dieses Salz beim Erhitzen in Sauerstoff und Chlorkalium zerfällt. Wird aber das Erhitzen nicht bis zur gänzlichen Zerlegung des Salzes fortgesetzt, sondern unterbrochen, wenn die Masse teigartig geworden, so enthält dieselbe ein Gemenge von überchlorsaurem Kali und Chlorkalium. Aus diesem Gemenge wird dann durch Auflösen in Wasser und Krystallisirenlassen das schwerlösliche überchlorsaure Kali von dem leicht löslichen Chlorkalium getrennt, und aus ersterem die Ueberchlorsäure abgeschieden. Die Abscheidung der Ueberchlorsäure geschieht auf dieselbe Weise wie die Abscheidung der Chlorsäure aus chlorsaurem Kali oder durch Destillation des überchlorsauren Kalis mit einem grossen Ueberschuss von Schwefelsäure.

Ueberchlorsaure Salze. Die Ueberchlorsäure bildet mit Basen die überchlorsauren Salze, die sich den chlorsauren sehr ähnlich verhalten. Sie unterscheiden sich von diesen aber dadurch, dass sie mit Schwefelsäure behandelt, kein gelbes Gas (Unterchlorsäure) entwickeln.

## Unterchlorige Säure. $ClO$.

Eigenschaften. Die unterchlorige Säure stellt bei gewöhnlicher Temperatur ein orangerothes chlorähnlich riechendes Gas dar. Bei — 20° C. (= 16° R.) wird es eine tiefrothe Flüssigkeit, die schon durch die Wärme der Hand explodirt. Das Gas zersetzt sich bei wenig erhöhter Temperatur unter heftiger Explosion in Chlor und Sauerstoff. Die gasförmige unterchlorige Säure ist in Wasser in reichlicher Menge löslich, ertheilt diesem die Farbe und den Geruch des Gases, und besitzt in diesem Zustande eine mächtig oxydirende und bleichende Wirkung.

Darstellung. Man erhält die unterchlorige Säure in wässeriger Lösung, wenn man Chlorgas in Wasser leitet, in welchem Quecksilberoxyd vertheilt ist. Es bildet sich hierbei eine unlösliche Verbindung von Chlorquecksilber und Quecksilberoxyd, während unterchlorige Säure in Wasser sich auflöst und durch Abfiltriren getrennt wird.

Im wässerfreien Zustande wird sie erhalten, wenn man trockenes Chlorgas durch eine mit Quecksilberoxyd gefüllte Glasröhre leitet und das sich entwickelnde Gas durch Eis oder eine Kältemischung zur Flüssigkeit verdichtet, wobei aber jede Temperaturerhöhung sorgfältig zu vermeiden ist.

Leitet man Chlorgas in der Kälte in verdünnte Kalilösung oder in Kalkmilch, so erhält man in Lösung ein Gemenge von Chlorkalium oder Chlorcalcium und ein unterchlorigsaures Salz.

Die unterchlorigsauren Salze zeigen alle den Geruch der unterchlorigen Säure und entwickeln sie auf Zusatz von Säuren. Für die Gewerbe sind diese Salze, weil sie zum Bleichen von Geweben häufige Anwendung finden, von der grössten Wichtigkeit. Man nennt die Lösung dieser sogenannten Bleichsalze, Bleichflüssigkeit. Unterchlorigsaure Salze.

### Verbindung des Chlors mit Wasserstoff.

Das Chlor verbindet sich mit Wasserstoff nur in einem einzigen Verhältnisse. Chlor und Wasserstoff.

## Chlorwasserstoffsäure. HCl.

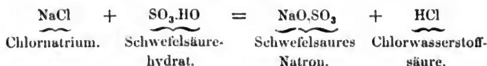
In der Natur kommt die Chlorwasserstoffsäure nur spärlich als Gemengtheil unter den Gasen von Vulkanen vor und bildet im flüssigen Zustande einen wesentlichen Bestandtheil des Magensaftes der Menschen und Thiere. Vorkommen.

Die Chlorwasserstoffsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas von stechend saurem Geruch, das an der Luft dicke, weisse Nebel bildet, indem es aus derselben rasch Wasserdampf anzieht und sich mit diesem verbindet. Durch Kälte und unter einem starken Druck lässt sich das Gas zu einer farblosen, wasserhellen Flüssigkeit verdichten. Von Wasser wird es in reichlicher Menge aufgelöst. Eigenschaften.

Die Bildung von Chlorwasserstoffsäure aus ihren Bestandtheilen Chlor und Wasserstoff geht bei gewöhnlicher Tageshelle unmittelbar, obwohl langsam vor sich; die Gase verbinden sich aber augenblicklich unter Explosion, wenn man eine Flasche, die das Gemenge beider Gase enthält, den Sonnenstrahlen aussetzt oder einen brennenden Span in die Mündung der Flasche hält. Bildung.

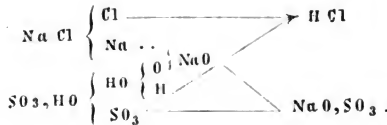
Man stellt die gasförmige Chlorwasserstoffsäure durch Behandlung von Kochsalz (Chlornatrium) mit concentrirter Schwefelsäure dar und fängt das sich entwickelnde Gas über Quecksilber auf. Darstellung.

Der Vorgang ist folgender: Das Hydratwasser der Schwefelsäure wird zersetzt, der Sauerstoff geht an das Natrium, bildet damit Natron (Natriumoxyd), dieses vereinigt sich mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Natron, während der Wasserstoff sich mit dem Chlor zu Chlorwasserstoffsäure verbindet. Folgendes wird die Zersetzung verdeutlichen:



$$\underbrace{NaCl}_{\text{Chlornatrium.}} + \underbrace{SO_3.HO}_{\text{Schwefelsäurehydrat.}} = \underbrace{NaO,SO_3}_{\text{Schwefelsaures Natron.}} + \underbrace{HCl}_{\text{Chlorwasserstoffsäure.}}$$

Oder:



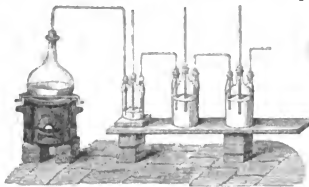

Wässerige Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure).

Die Auflösung des Chlorwasserstoffgases in Wasser, die wässerige Chlorwasserstoffsäure, gewöhnlich Salzsäure genannt, stellt im vollkommen gesättigten Zustande, eine stark saure, an der Luft rauchende Flüssigkeit dar. Ihr spec. Gewicht ist 1,21 und enthält 42,85 Procent Chlorwasserstoff. Beim Erwärmen verliert sie Chlorwasserstoffgas, bis bei + 110° C. (= 88° R.) eine wasserreichere Säure überdestillirt. Das spec. Gewicht dieser Säure beträgt dann 1,10, ihr Gehalt an Chlorwasserstoff nun 20,2 Procent.

Darstellung der reinen Salzsäure.

In den chemischen Laboratorien stellt man die reine Chlorwasserstoffsäure in dem Apparate, Fig. 33, dar. Zu diesem Behufe bringt man 1 Th. Kochsalz und 2 Th. concentrirte Schwefelsäure mit $^1/_3$ ihres Gewichts Wasser verdünnt in den grossen Glaskolben, welcher zur gleichmässigen Erwärmung in ein Sandbad eingesetzt wird. Der Kolben steht durch Gasleitungsröhren mit mehreren dreihalsigen Flaschen in Verbindung. Die erste derselben dient als Waschflasche, um das Gas von der etwa mit übergeführten Schwefelsäure zu befreien, die übrigen zur Hälfte mit destillirtem Wasser gefüllten, dienen zur Aufnahme des Gases. In den beiden letzteren Flaschen dürfen die Gasleitungsröhren nur einige Linien unter das Wasser tauchen, weil das mit Chlorwasserstoffgas gesättigte Wasser zu Boden sinkt, dadurch eine minder gesättigte Lösung mit neuen Mengen Gas zusammenführt und so die vollständige Aufnahme des Gases fördert.

Fig. 33.



Darstellung der Salzsäure im Grossen.

In den chemischen Fabriken stellt man die Salzsäure im Grossen ebenfalls aus Kochsalz und Schwefelsäure dar, man bedient sich aber statt der Glasgefässe grosser gusseiserner Cylinder A, Fig. 34, deren mehrere neben einander liegend in eigenen Oefen eingemauert sind. Das beim Erwärmen entweichende Gas wird durch die angebrachte Röhre in dreihalsige Flaschen von Steingut, Fig. 35, welche zur Hälfte

Fig. 34.

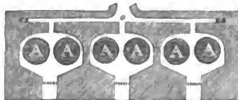
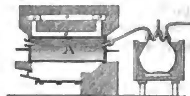



Fig. 35.



mit Wasser gefüllt sind, geleitet und von diesem aufgelöst. In neuerer Zeit leitet man das Gas anstatt in Verdichtungsgefässe, in einen hohen mit Kohks gefüllten Thurm, über welche Wasser fiesst, das sich mit dem Chlorwasserstoffgas sättigt und als wässerige Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) im unteren Theile ansammelt.

Als Nebenproduct wird die Salzsäure bei der Sodafabrikation in grosser Menge gewonnen.

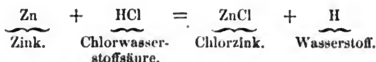
Verunreinigungen.

Die im Handel vorkommende Salzsäure ist selten rein; sie ist meist gelb gefärbt von Chloreisen und enthält häufig als weitere Verunreinigungen, Schwefelsäure und schwefelsaure Salze, freies Chlor, schweflige Säure und Metalle.

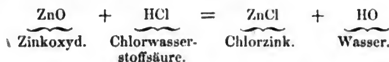
Um die käufliche Säure zu reinigen, wird sie in einer Glasretorte mit angelegter Vorlage einer nochmaligen Destillation unterworfen und stellt dann in reinem Zustande eine farblose Flüssigkeit dar.

Verhalten der Chlorwasserstoffsäure zu Metallen und Metalloxyden.

Viele Metalle werden von wässriger Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, indem unter Bildung eines Chlormetalls, Wasserstoffgas entweicht, z. B.:




Sie löst aber auch die meisten Metalloxyde auf; es bilden sich hierbei ein Chlormetall und Wasser, denn:




Mit Hyperoxyden entwickelt sie Chlor, wie wir dies bereits bei der Darstellung des Chlors aus Braunstein und Chlorwasserstoffsäure gesehen haben.

Chlormetalle.

So wie das Chlor mit einer grossen Anzahl von Metallen sich unmittelbar vereinigt, so haben wir so eben gesehen, dass auch die Chlorwasserstoffsäure mit Metallen unter Entwickelung von Wasserstoff, und mit Metalloxyden unter Bildung von Wasser, Chlormetalle bildet.

Fast alle Chlormetalle sind in Wasser löslich; die meisten farblos oder weiss. In der Hitze verflüchtigen sich viele ohne Zersetzung, andere zerlegen sich beim Glühen, mehrere sind feuerbeständig.

Erkennung der Chlorwasserstoffsäure.

Erkennen lässt sich die Chlorwasserstoffsäure und ihre löslichen Verbindungen (Chlormetalle) durch den weissen Niederschlag, den sie mit salpetersaurer Silberoxydlösung erzeugen (Chlorsilber), welcher am Licht anfangs violett und zuletzt schwarz wird, in Salpetersäure nicht, in Ammoniakflüssigkeit aber leicht löslich ist.

Gewerbliche Anwendung.

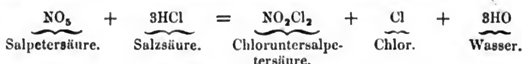
Die Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) findet eine ausgedehnte Anwendung. In den Gewerben dient sie zum Auflösen von Metallen (Eisen, Zink, Zinn, Antimon), zum Fällen von Silber, bei der Chlorbleiche, zur Darstellung des weichen und durchsichtigen Elfenbeins, zur Bildung von Chlorblei behufs der Darstellung von künstlichem Perlmutter und Elfenbein aus Knochen, zur Bereitung von Wichse u. s. w. Ausserdem findet die Salzsäure Anwendung in chemischen Fabriken, zur Entwickelung von Chlor, zur Darstellung des Chlorkalks und anderer Chlorpräparate, zur Fabrikation des Salmiaks, des Leims aus Knochen, zur Entwickelung von Kohlensäure für die Darstellung künstlicher Mineral-

wasser, zum Entfernen des Kalks aus der Knochenkohle in den Rübenzuckerfabriken u. s. w.

## Königswasser.

Königswasser. (Salpetersalzsäure).

Unter Königswasser versteht man eine Mischung von 3 Theilen Chlorwasserstoffsäure und 1 Thl. Salpetersäure. Diese Mischung besitzt die Eigenschaft, Gold, den König unter den Metallen, aufzulösen, daher ihr Name. Salzsäure und Salpetersäure geben beim Erwärmen freies Chlor, Chloruntersalpetersäure und Wasser, denn:




Das Wirksame ist sein freies Chlor.

Das Königswasser verdankt also seine auflösenden Eigenschaften dem durch Erwärmen desselben frei werdenden Chlor, welches sich mit den vorhandenen Metallen zu einer löslichen Verbindung vereinigt. Viele Metalle entziehen aber auch der Chloruntersalpetersäure ihr Chlor und machen Stickstoffoxydgas frei.

Gewerbliche Anwendung.

Seine Hauptanwendung ist die zur Lösung des Goldes und Platins, welche sowohl in Salzsäure als Salpetersäure unlöslich sind. Ausser zum Auflösen von Metallen wird es benutzt zum Beizen von Messing, Bronce und im verdünnten Zustande zum Weissmachen der Seide u. s. w.

### Verbindung des Chlors mit Stickstoff.

Chlorstickstoff, der gefährlichste aller Körper.

Chlorstickstoff, $NCl_3$. Orangegelbe, ölartige Flüssigkeit von sehr durchdringendem Geruch und scharfem Geschmack. Der Chlorstickstoff ist eine höchst gefährliche Verbindung, die sich unter der heftigsten Explosion zersetzt, wenn sie mit Phosphor, Terpentinöl und verschiedenen anderen Körpern in Berührung kommt. Bei einer Temperatur von 100° C. (= 80° R.) explodirt er mit furchtbarem Knall und zerstört die stärksten Gefässe, indem er in seine Bestandtheile zerfällt.

Bildung.

Der Chlorstickstoff bildet sich beim Einleiten von Chlorgas in eine Lösung von Salmiak (chlorwasserstoffsaures Ammoniak), überhaupt kann er sich bilden, wie dies bereits bei der Darstellung des Stickstoffs aus Ammoniak bemerkt wurde, wenn Chlor in eine Flüssigkeit geleitet wird, welche Ammoniak oder ein Ammoniaksalz enthält. Es ist daher die grösste Vorsicht zu beobachten, wo die Bildung dieses höchst gefährlich explodirenden Körpers stattfinden kann.

### Verbindungen des Chlors mit Schwefel.

Chlorschwefel.

Chlor und Schwefel vereinigen sich unmittelbar mit einander in verschiedenen Verhältnissen, von denen aber nur die folgende von gewerblicher Bedeutung ist.

## Halb-Chlorschwefel. $S_2Cl$.

Eigenschaften.

Der Halb-Chlorschwefel (Schwefelchlorür) ist eine röthlich gelbe, ölartige, an der Luft rauchende, eigenthümlich unangenehm scharf rie-

chende Flüssigkeit. Sie besitzt ein spec. Gewicht von 1,687 und siedet bei 138° C. (= 110,4° R.). In Wasser sinkt sie unter und zerfällt bei längerer Berührung mit demselben unter Abscheidung von Schwefel in Chlorwasserstoffsäure, schweflige Säure und Schwefelsäure.

Darstellung. Man stellt ihn dar, indem man in einer Retorte Schwefel fast zum Verdampfen erhitzt und trockenes Chlorgas einleitet. Chlor und Schwefel vereinigen sich und destilliren als Halb-Chlorschwefel über.

Gewerbliche Anwendung. In neuerer Zeit wird die Auflösung des Halb-Chlorschwefels in Schwefelkohlenstoff zum Vulkanisiren (Schwefeln) des Kautschuks und der Gutta-Percha angewandt.

## Brom. Br.

Vorkommen. Das Brom kommt in der Natur nur selten und nie im freien Zustande vor, sondern immer in Verbindung mit Metallen, besonders an Natrium und Magnesium gebunden im Meerwasser, in Sool- und Mineralquellen; in grösserer Menge im Wasser des todten Meeres. In Verbindung mit Silber findet sich Brom in einem mexicanischen Silbererz. Auch die meisten Pflanzen und viele Thiere, welche im Meere leben, enthalten Brom.

Eigenschaften. Das Brom ist bei gewöhnlicher Temperatur eine dunkel rothbraune Flüssigkeit. Sein spec. Gewicht beträgt 2,97. Es besitzt einen eigenthümlichen, sehr unangenehmen chlorähnlichen Geruch, wirkt giftig, greift eingeathmet die Athmungsorgane stark an, zerstört die organischen Farbstoffe und färbt die Haut gelb. Bei einer Temperatur von — 8° C. (= 6,4° R.) erstarrt es zu einer bleigrauen krystallinisch blättrigen Masse, bildet schon bei gewöhnlicher Temperatur rothbraune Dämpfe und siedet bei + 63° C. (= 50,4° R.). Das Brom wird unter Wasser aufbewahrt, welches etwas davon auflöst (Bromwasser). Kommt es mit Wasser bei 0° in Berührung, so bildet sich krystallinisch rothbraun gefärbtes Bromhydrat (Br,10HO), welches erst bei + 15 bis 20° C. (= 12 bis 16° R.) in Brom und Wasser zerfällt.

Das Brom wirkt bleichend.

Bromhydrat.

Sein chemisches Verhalten zu den Metalloiden und Metallen ist wie das des Chlors, wird aber aus seinen Verbindungen durch Letzteres ausgetrieben.

Darstellung. Das Brom wird aus den concentrirten Lösungen (Mutterlaugen) der Salzsoolen oder des Meerwassers dargestellt, nachdem man vorher die fremden Salze durch Abdampfen so viel wie möglich entfernt hat. Diese Mutterlaugen enthalten vorzugsweise die Bromverbindungen (Bromnatrium und Brommagnesium), aus denen das Brom, wie das Chlor aus Chlornatrium dargestellt wird. Zu diesem Behufe erhitzt man die aus den Mutterlaugen durch Abdampfen gewonnenen bromhaltigen Rückstände mit Braunstein und concentrirter Schwefelsäure in einem Kolben, der mit einer gläsernen Kühlröhre verbunden ist, so lange als Bromdämpfe übergehen und verdichtet diese in einer mit Eis umgebenen oder durch zufliessendes Wasser kalt gehaltenen Vorlage.

Die Zersetzung des Bromnatriums geht ganz auf dieselbe Weise vor sich, wie bei der Darstellung des Chlors aus Chlornatrium. Es bildet sich schwefelsaures Natron und schwefelsaures Manganoxydul, während das Brom sich verflüchtigt.

Erkennung des Broms. Erkennen lässt sich das freie Brom in Lösung oder in Dampfform daran, dass es Stärkemehl gelbroth färbt (Bromstärke). In den Lösungen seiner Verbindungen wird es erkannt, wenn man einige Blasen

Chlorgas hineinleitet, wobei durch das frei gewordene Brom die Flüssigkeit eine gelbrothe Färbung annimmt. Setzt man zu der Auflösung einer Bromverbindung Schwefelkohlenstoff und einige Tropfen Chlorwasser, so nimmt der Schwefelkohlenstoff das in Freiheit gesetzte Brom auf, und färbt sich bei grösseren Brommengen rothgelb, bei ganz geringen Mengen immer noch erkennbar gelb. In trockenen Substanzen ist es erkennbar an den braunrothen Dämpfen, die sich zu kleinen Tropfen verdichten, beim Erhitzen mit Salpetersäure, so wie an der Entwickelung braunrother Dämpfe beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure.

Anwendung.

Das Brom findet nur eine sehr beschränkte Anwendung. Seine Hauptanwendung ist in der Daguerreotypie (Kunst der Erzeugung von Lichtbildern auf polirten Silberplatten) und dient dazu, die Empfindlichkeit der Platte zu erhöhen. Für diesen Zweck, zur Erzeugung von Bromdämpfen, wendet man seine wässerige Lösung an, besser Jodbrom oder Jodkalk.

### Verbindung des Broms mit Sauerstoff.

Brom und Sauerstoff.

Bis jetzt ist nur eine einzige Sauerstoffverbindung des Broms bekannt, die

## Bromsäure. $BrO_5$.

Eigenschaften und Darstellung.

Die Bromsäure theilt die meisten Eigenschaften mit der Chlorsäure. Beim Erwärmen zerfällt sie in Sauerstoff und Brom.

Man stellt sie aus dem bromsauren Kali auf dieselbe Weise dar, wie die Chlorsäure aus dem chlorsauren Kali.

Brom und Wasserstoff.

### Verbindung des Broms mit Wasserstoff.

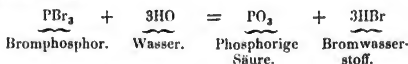
## Bromwasserstoffsäure. HBr.

Eigenschaften.

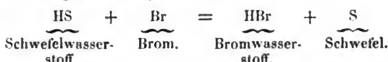
Die Bromwasserstoffsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, saures, an der Luft rauchendes Gas. In Wasser ist es leicht löslich und bildet damit im gesättigten Zustande eine sehr saure, rauchende Flüssigkeit.

Darstellung.

Man erhält die Bromwasserstoffsäure durch Zersetzung von Bromphosphor mit Wasser, wobei sich phosphorige Säure und Bromwasserstoffgas bildet, denn:




In wässriger Lösung erhält man die Bromwasserstoffsäure durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas zu in Wasser vertheiltem Brom. Hierbei bildet sich Bromwasserstoffsäure, die sich im Wasser löst und Schwefel wird ausgeschieden, denn:




Verhalten zu Metallen und deren Oxyde.

Die Bromwasserstoffsäure zeigt gegen Metalle und deren Oxyde dasselbe chemische Verhalten, wie die Chlorwasserstoffsäure.

Die Brommetalle gleichen in ihrem Verhalten sehr den entsprechenden Chlorverbindungen, so dass Alles von den Chlormetallen Gesagte im Allgemeinen auch für die Brommetalle geltend ist. Brommetalle.

Erkennen lässt sich die Bromwasserstoffsäure und ihre löslichen Verbindungen (Brommetalle) an dem gelblich weissen, am Lichte violett werdenden Niederschlag, den sie mit salpetersaurer Silberoxydlösung bewirken (Bromsilber), der in Salpetersäure unlöslich, in Ammoniakflüssigkeit schwerlöslich ist. Im Uebrigen gilt das beim Brom Gesagte. Erkennung der Bromwasserstoffsäure.

### Verbindungen des Broms mit Stickstoff, Schwefel und Chlor.

Was die Verbindungen des Broms mit den genannten Stoffen betrifft, so gilt für diese das bei den entsprechenden Chlorverbindungen Gesagte.

## Jod. J.

Das Jod kommt wie das Chlor und Brom in der Natur niemals im freien Zustande vor, dagegen in Verbindung mit Metallen. Das Meerwasser und viele Salzquellen enthalten in geringer Menge Jod, verbunden mit Natrium; in grösserer Menge die im Meerwasser vorkommenden Pflanzen und viele Seethiere. In sehr kleiner Menge wurde das Jod auch in der Asche einiger Süsswasserpflanzen aufgefunden, sowie in vielen Brunnen- und Flusswassern. Auch im Regenwasser wurden Spuren von Jod nachgewiesen. Es findet sich ferner in mehreren Mineralien, so namentlich als Jodsilber in einem mexicanischen Silbererz, im Torf und in Steinkohlen. Vorkommen.

Das Jod bildet bei gewöhnlicher Temperatur dunkelgraue, metallglänzende, krystallinische Blättchen. Es ist weich, zerreiblich und besitzt einen starken, eigenthümlichen, chlorähnlichen Geruch. Sein spec. Gewicht ist 4,95. Das Jod verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur, schmilzt bei + 107° C. (= 85,6° R.), siedet bei + 180° C. (= 144° R.) und verwandelt sich in einen schönen veilchenblauen Dampf, der sich an kalten Gegenständen zu krystallinischen Blättchen verdichtet. Eigenschaften.

In Wasser löst sich das Jod nur sehr wenig (etwa $^1/_{7000}$) mit gelbbrauner Farbe; leichter in Weingeist. In reichlicher Menge löst es sich in wässriger Jodwasserstoffsäure und in Auflösungen von Jodmetallen. Die Lösungen sind braun. Das beste Lösungsmittel für das Jod ist der Schwefelkohlenstoff, der damit eine Lösung von derselben Farbe wie die Joddämpfe gibt, die selbst bei sehr bedeutender Verdünnung noch wahrgenommen werden kann. Auch in Chloroform und Steinöl ist das Jod mit rother Farbe löslich.

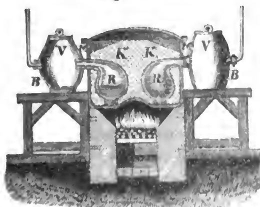
Pflanzenfarben werden durch freies Jod nur langsam und schwach zerstört; auf der Haut erzeugt es einen bald verschwindenden braunen Fleck.

In chemischer Beziehung hat das Jod grosse Aehnlichkeit mit dem Chlor und Brom, wird aber von diesen aus seinen Verbindungen abgeschieden. Es verbindet sich mit Metalloiden und Metallen, und bildet namentlich mit letzteren zuweilen Verbindungen von ausgezeichnet schöner Farbe. Auch mit organischen Substanzen verbindet sich das Jod, so namentlich mit Stärkemehl, welches dadurch intensiv blau gefärbt wird.

Darstellung.

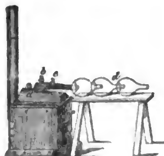
Man stellt das Jod aus jodnatriumhaltigen Mutterlaugen dar, indem man durch Einleiten von Chlor das Jodnatrium zersetzt. Hierbei scheidet sich das Jod als ein graues Pulver ab, das mit Wasser abgewaschen durch Sublimation gereinigt wird. Zu diesem Behufe bedient man sich des in Fig. 36 abgebildeten Apparats. Die zur Aufnahme des unreinen Jods bestimmten Retorten R R aus Steingut stehen in einem mit Sand ausgefüllten gusseisernen Kasten K K. Bei M M münden die Retorten in die gleichfalls aus Steingut gefertigten mit Deckeln verschlossenen Vorlagen V V, in welchen sich das dampfförmige Jod verdichtet. Die Vorlagen haben einen doppelten bei B B durchlöcherten Boden, unter dem sich das aus den Retorten mit dem Jod überdestillirende Wasser ansammelt. Durch die an den Vorlagen angebrachten Röhren entweicht die im Apparat vorhandene Luft und die unverdichteten Wasserdämpfe.

Fig. 36.

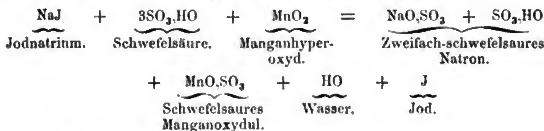



Im Grossen stellt man das Jod meist aus der beim Verbrennen von Meerpflanzen zurückbleibenden Asche dar. Diese Aschensorten werden in Schottland Kelp und in der Normandie Varek genannt. Man bedient sich zur Darstellung des Jods bleierner Retorten a, Fig. 37, in welchen die jodnatriumhaltige Masse mit Braunstein und Schwefelsäure erwärmt wird. Die Joddämpfe gehen durch den bleiernen Helm b c und verdichten sich in den Vorlagen d zu glänzenden Blättchen.

Fig. 37.



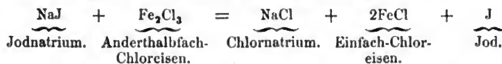
Die Zersetzung des Jodnatriums durch Schwefelsäure und Braunstein lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



$$\underbrace{NaJ}_{\text{Jodnatrium.}} + \underbrace{3SO_3,HO}_{\text{Schwefelsäure.}} + \underbrace{MnO_2}_{\text{Manganhyperoxyd.}} = \underbrace{NaO,SO_3 + SO_3,HO}_{\text{Zweifach-schwefelsaures Natron.}}$$

$$+ \underbrace{MnO,SO_3}_{\text{Schwefelsaures Manganoxydul.}} + \underbrace{HO}_{\text{Wasser.}} + \underbrace{J}_{\text{Jod.}}$$

Eine sehr einfache Jodgewinnungsmethode beruht darauf, dass man Jodnatrium mittelst Anderthalbfach-Chloreisen zersetzt, das freigewordene Jod durch Schwefelkohlenstoff auszieht und letzteren im Wasserbade bei + 50° C. (= 40° R.) abdestillirt. Die Zersetzung des Jodnatriums erfolgt nach folgender Formelgleichung:



$$\underbrace{NaJ}_{\text{Jodnatrium.}} + \underbrace{Fe_2Cl_3}_{\text{Anderthalbfach-Chloreisen.}} = \underbrace{NaCl}_{\text{Chlornatrium.}} + \underbrace{2FeCl}_{\text{Einfach-Chloreisen.}} + \underbrace{J}_{\text{Jod.}}$$

Verunreinigungen.

Das Jod kommt im Handel zuweilen absichtlich verfälscht vor mit Wasser, Graphit, Steinkohle, Braunstein u. s. w. Von diesen Verunreinigungen wird es durch Sublimation befreit.

Erkannt wird das Jod im freien Zustande an der intensiv blauen Farbe, die es auch in ganz geringer Menge in Stärkekleister hervorbringt, so wie dadurch, dass Schwefelkohlenstoff durch freies Jod violett gefärbt wird. In den Lösungen seiner Verbindungen wird es erkannt, wenn man sie mit Schwefelkohlenstoff versetzt und Jod durch Einleiten einiger Blasen Chlorgas oder durch Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure und rother rauchender Salpetersäure in Freiheit setzt, an der violetten Färbung des Schwefelkohlenstoffs. In trockenen Substanzen ist es erkennbar an der Farbe seines Dampfes, und namentlich bei kleinen Mengen durch dessen Einwirkung auf ein mit Stärkekleister bestrichenes Papierstreifchen, beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Braunstein, oder mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali. Erkennung des Jods.

Die Auflösung des Jods in Weingeist, die Jodtinktur wird angewendet zum Broncireu des Eisens, wobei sich Jodeisen bildet, das an der Luft sehr leicht, unter Aufnahme von Sauerstoff in Eisenoxyd verwandelt wird und dadurch dem Eisen die Broncefarbe ertheilt. Jod in Jodkaliumlösung gelöst dient auch zum Aetzen des Stahls. Ausserdem findet das Jod eine ausgedehnte Anwendung in der Photographie und Daguerreotypie. Gewerbliche Anwendung.

### Verbindungen des Jods mit Sauerstoff.

Man kennt drei Sauerstoffverbindungen des Jods: die Unterjodsäure $JO_4$, die Jodsäure $JO_5$ und die Ueberjodsäure $JO_7$, von denen die bekannteste die Jodsäure ist. Jod und Sauerstoff.

## Jodsäure. $JO_5$.

Die wasserfreie Jodsäure bildet ein weisses, in Wasser leicht lösliches, krystallinisches Pulver. Man erhält sie durch Erhitzen von Jod mit starker Salpetersäure. Eigenschaften und Darstellung.

Behandelt man jodsauren Baryt mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man unlöslichen schwefelsauren Baryt und eine wässrige Lösung von Jodsäure, die sich beim Verdampfen der abfiltrirten Flüssigkeit als Jodsäurehydrat, $JO_5,HO$ in farblosen Krystallen abscheidet.

Die krystallisirte Jodsäure verliert beim Erhitzen zuerst das Wasser, bei stärkerem Erhitzen schmilzt sie und zersetzt sich in Joddampf und Sauerstoffgas.

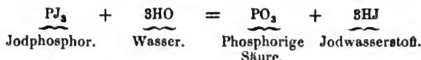
### Verbindung des Jods mit Wasserstoff.

Jod und Wasserstoff.

## Jodwasserstoffsäure. $HJ$.

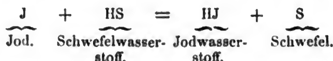
Die Jodwasserstoffsäure ist ein farbloses, an der Luft rauchendes, durch starken Druck verdichtbares Gas. Von Wasser wird es sehr leicht aufgenommen und bildet damit eine sehr stark saure, im gesättigten Zustande an der Luft rauchende Flüssigkeit. Die wässrige Jodwasserstoffsäure wird durch den Sauerstoff der Luft schon nach kurzer Zeit zersetzt, indem sich dieser mit dem Wasserstoff der Säure zu Wasser verbindet und Jod in Freiheit setzt, wodurch sie sich braun färbt; auch am Licht wird sie leicht zersetzt. Eigenschaften.

Man stellt die Jodwasserstoffsäure durch Zersetzung von Jodphosphor mit Wasser dar; wobei sich phosphorige Säure und Jodwasserstoffgas bildet, denn:




Ein regelmässiger Strom von Jodwasserstoffgas, vollkommen frei von Joddämpfen, soll erhalten werden, wenn man in einer tubulirten mit Glasstöpsel versehenen Retorte amorphen Phosphor (siehe unter Phosphor) mit Wasser bedeckt, Jod zufügt und schwach erwärmt.

Die wässerige Jodwasserstoffsäure erhält man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Wasser, welches fein zertheiltes Jod enthält; man trennt die Flüssigkeit durch Filtration von dem ausgeschiedenen Schwefel, denn:




Einfacher erhält man sie, wenn man frisch bereiteten schwefligsauren Baryt in Wasser vertheilt und so lange fein geriebenes Jod einträgt, bis sich dasselbo nicht mehr löst. Die Flüssigkeit, welche man von dem sich gleichzeitig bildenden schwefelsauren Baryt (Barytweiss) trennt, besteht aus reiner Jodwasserstoffsäure. Der Vorgang ist folgender:




*Verhalten zu Metallen und deren Oxyde.* Die Jodwasserstoffsäure zeigt gegen Metalle und deren Oxyde dasselbe chemische Verhalten, wie die Chlor- und Bromwasserstoffsäure.

*Jodmetalle.* Alles von den Chlor- und Brommetallen Gesagte gilt im Allgemeinen auch von den Jodmetallen.

*Erkennung der Jodwasserstoffsäure.* Erkennen lässt sich die Jodwasserstoffsäure und ihre löslichen Verbindungen (Jodmetalle) an dem gelblich weissen, am Lichte sich schwärzenden Niederschlag, den sie mit salpetersaurer Silberoxydlösung bewirken (Jodsilber), der in verdünnter Salpetersäure nicht, in Ammoniakflüssigkeit sehr schwierig auflöslich ist, und an dem braunschwarzen Niederschlag, den sie mit Einfach-Chlorpalladium erzeugen (Jodpalladium). Das Uebrige siehe bei Jod.

## Verbindung des Jods mit Stickstoff.

*Jod und Stickstoff.* Jodstickstoff, $NJ_3 + NH_3$. Grauschwarzes Pulver, das schon bei gewöhnlicher Temperatur durch gelindes Berühren explodirt. Man erhält ihn, wenn man fein gepulvertes Jod mit Ammoniakflüssigkeit übergiesst, oder durch Vermischen einer weingeistigen Jodlösung mit Ammoniak.

## Verbindungen des Jods mit Schwefel, Chlor und Brom.

*Jod und Schwefel.* Jodschwefel. Mit dem Schwefel lässt sich Jod in jedem Verhältniss zusammen schmelzen und bildet eine schwarzgraue, strahlig krystallinische Masse.

*Jod u. Chlor.* Chlorjod. Leitet man Chlorgas über Jod, so verbinden sie sich

zu einer braunen Flüssigkeit JCl; fährt man mit Einleiten von Chlor fort, so entsteht eine höhere Chlorverbindung $JCl_3$ und bildet dann pomeranzengelbe Krystalle. Das Chlorjod wird wie auch das Chlorbrom in der Daguerreotypie zum Jodiren, Bromiren und Chloriren der Silberplatten angewandt.

Bromjod. Mit Brom bildet das Jod ähnliche Verbindungen wie mit Chlor. Das Bromjod findet als ein Beschleuniger in der Daguerreotypie Anwendung. Jod u. Brom.

## Fluor. Fl.

Das Fluor kommt nie im freien Zustande vor, scheint aber in Verbindung mit Metallen in der Natur sehr verbreitet zu sein. Am häufigsten findet es sich in Verbindung mit Calcium als Flussspath und mit Natrium und Aluminium als Kryolith. Ausserdem wurde es auch in geringer Menge aufgefunden in den Knochen der Thiere, namentlich im Email der Zähne; auch enthalten das Meerwasser, einige Quell- und Mineralwasser, Spuren von Fluormetallen. Vorkommen und Eigenschaften.

Das Fluor ist ein farbloses Gas. Seine Eigenschaften im freien Zustande sind bis jetzt noch sehr wenig bekannt, weil es alle Geräthschaften aus Glas, Metallen, sogar Platin angreift, so dass die Abscheidung aus seinen Verbindungen fast zur Unmöglichkeit wird. Bis jetzt gelang es blos in Apparaten aus Flussspath das Fluor abzuscheiden.

In seinem chemischen Verhalten zum Wasserstoff und zu den Metallen stimmt es mit Chlor, Brom und Jod überein, und ist der einzige einfache Stoff, von welchem keine Verbindung mit Sauerstoff bekannt ist.

### Verbindung des Fluors mit Wasserstoff.

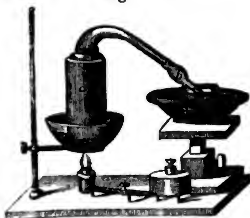
Fluor und Wasserstoff.

## Fluorwasserstoffsäure. HFl.

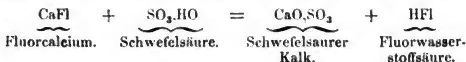
Die wasserfreie Fluorwasserstoffsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, an der Luft rauchendes und durch Kälte zu einer Flüssigkeit verdichtbares Gas. Mit sehr wenig Wasser vermischt bildet sie eine farblose, stark saure, ätzende und rauchende Flüssigkeit, die auf die Haut gebracht, sehr gefährliche und schwer heilende Wunden erzeugt. Sie siedet bei $+ 30^{0}$ C. ($= 24^{0}$ R.) und mischt sich mit Wasser unter starkem Erwärmen.

Zur Darstellung der Fluorwasserstoffsäure dient der Flussspath (Fluorcalcium), den man mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt. Zu diesem Behufe wird fein gepulverter Flussspath in das Gefäss a, Fig. 38, von Blei oder Platin gebracht und darin mit seinem doppelten Gewicht concentrirter Schwefelsäure übergossen. Der Helm mit seinem Vorstoss b von gleichem Metall mündet in einen Platintiegel mit sehr wenig Wasser, der durch Eis oder eine Kältemischung abgekühlt ist. Alle Fugen des Apparats müssen mit einem erdigen Kitt bestrichen werden. Beim Erwärmen entwickelt sich die Fluorwasserstoffsäure und verdichtet sich in der Vorlage. Darstellung.

Fig. 38.



Will man wasserfreie Säure darstellen, so wird statt des Vorstosses b ein U förmig gebogenes Bleirohr, das mit Eis umgeben ist, mit dem Helm in Verbindung gesetzt, in welchem sich die gasförmige Säure verdichtet. Bei diesen Arbeiten ist wegen der gefährlichen Wirkung der Säure die grösste Vorsicht anzuempfehlen. Die Zersetzung des Flussspaths durch Schwefelsäure geschieht auf folgende Weise:



$$\underbrace{CaFl}_{\text{Fluorcalcium.}} + \underbrace{SO_3.HO}_{\text{Schwefelsäure.}} = \underbrace{CaO,SO_3}_{\text{Schwefelsaurer Kalk.}} + \underbrace{HFl}_{\text{Fluorwasserstoffsäure.}}$$

**Verhalten zu Metallen u. derenOxyde.** Zu Metallen und Metalloxyden zeigt die Fluorwasserstoffsäure ein ähnliches Verhalten wie die übrigen Wasserstoffsäuren und es gilt alles von den Chlor-, Brom- und Jodmetallen Gesagte im Allgemeinen auch von den Fluormetallen.

**Erkennung der Fluorwasserstoffsäure.** Erkannt wird die Fluorwasserstoffsäure und ihre löslichen Verbindungen (Fluormetalle) an dem gelatinösen durchscheinenden Niederschlag, den sie mit Chlorcalcium bewirken (Fluorcalcium), der in Wasser nicht, in Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure etwas löslich ist. Aus ihren Verbindungen, den Fluormetallen wird sie beim Erwärmen durch Schwefelsäure ausgetrieben, erkennbar durch die Eigenschaft Glas zu ätzen.

**Gewerbliche Anwendung.** Die Fluorwasserstoffsäure hat die Eigenschaft, Kieselerde aufzulösen und greift desshalb Glas mit Leichtigkeit an. Diese Eigenschaft der Fluorwasserstoffsäure benutzt man zur Mattirung des Glases, zum Aetzen in Glas, namentlich um die Theilung auf Thermometern oder graduirten Instrumenten anzubringen, ferner um Verzierungen auf Glas hervorzubringen und zum Einätzen von Zeichnungen auf Glasplatten (Hyalographie), von welchen, wie von gestochenen Kupferplatten Abdrücke genommen werden. Solche Platten haben den grossen Vortheil, dass sie sich nicht abnutzen und desshalb eine grössere Anzahl reiner Abdrücke liefern Sie sind besonders geeignet zur Darstellung des Papiergelds.

Um in Glas zu ätzen überzieht man den Gegenstand mit einem sogenannten Aetzgrund (5 Th. Mastix, 1 Th. Asphalt, 1 Th. weisses Wachs, 1 Th. Paraffin und $^1/_4$ Th. venet. Terpentin) zeichnet mit einer Radirnadel die Zeichnung in den Ueberzug, so dass an diesen Stellen das Glas blosgelegt ist. Wird nun ein solches Glas der gasförmigen oder wässrigen Fluorwasserstoffsäure ausgesetzt, so werden die blosgelegten Stellen bald angegriffen und die Zeichnung wird auf dem Glase sichtbar. Den Aetzgrund entfernt man mit einer Mischung von Weingeist und Terpentinöl. Zum Einätzen von Eintheilungen auf Glasröhren u. s. w. dient die gasförmige Säure. Zu diesem Zwecke übergiesst man in einem Bleikasten feingepulverten Flussspath mit concentrirter Schwefelsäure, erwärmt und setzt den zu ätzenden Gegenstand den sauren Dämpfen aus. Bei Anwendung von gasförmiger Säure werden die Striche feiner, matt, undurchsichtig und sind deutlicher sichtbar, während durch wässrige Säure die Striche durchsichtig werden und daher weiter eindringen müssen, um sichtbar zu werden. Man verwendet die wässrige Säure zum Aetzen von Glasplatten, giesst sie auf die Zeichnung und lässt sie je nachdem man eine mehr oder weniger tiefe Aetzung ausführen will, längere oder kürzere Zeit darüber stehen. Zu diesem Zweck kann mit Vortheil auch unreine Säure benutzt werden. Eine solche wird erhalten, wenn man feingepulverten Flussspath mit

Schwefelsäure und Wasser zu einem Brei anrührt, in einem Bleikasten einige Tage hindurch erwärmt, den entstandenen schwefelsauren Kalk absitzen lässt und von diesem die unreine schwefelsäurehaltige Fluorwasserstoffsäure durch Abgiessen trennt.

### Anhang zu Chlor, Brom, Jod und Fluor.

Die Elemente Chlor, Brom, Jod und Fluor stimmen, wie wir aus dem vorhergehenden ersehen haben, in Beziehung ihres chemischen Charakters vollkommen miteinander überein und bilden eine ausgezeichnete, natürliche Gruppe von Elementen.

Sie verbinden sich mit sehr vielen Körpern direct, namentlich aber mit den Metallen, zu denen sie eine sehr grosse Verwandtschaft zeigen, und bilden mit ihnen salzähnliche Verbindungen; die Chlor-, Brom-, Jod- und Fluormetalle. Man hat desshalb diese vier Elemente auch mit dem Namen Salzbildner, Halogene, Haloide belegt, jene Verbindungen mit den Metallen aber Haloidsalze genannt. Haloide u. Haloidsalze.

Die nämlichen Haloidsalze entstehen aber auch, wenn man die Wasserstoffverbindungen dieser vier Elemente mit Metallen oder Metalloxyden zusammen bringt. Im ersteren Falle geschieht dies unter Wasserstoffentwickelung, im letzteren unter Wasserbildung. Da nun jene Wasserstoffverbindungen, gleich den Sauerstoffsäuren, salzähnliche Metallverbindungen liefern, und mit diesen noch das Weitere gemein haben, sauer zu schmecken und Lackmus zu röthen, so nennt man sie Wasserstoffsäuren. Wasserstoffsäuren.

## Phosphor. P.

Der Phosphor kommt in der Natur nie im freien Zustande vor, wohl aber in Verbindung mit anderen Elementen in der Form phosphorsaurer Salze, von denen der phosphorsaure Kalk wegen seiner grossen Verbreitung im Mineral-, Pflanzen- und Thierreich die erste Stelle einnimmt. Auch hat man den Phosphor im Meteoreisen in Verbindung mit Eisen und Nickel aufgefunden. Vorkommen.

Man kennt den Phosphor in zwei verschiedenen Zuständen (allotropische Modificationen) nämlich: als gewöhnlichen Phosphor und als rothen oder sogenannten amorphen Phosphor. Eigenschaften.

G e w ö h n l i c h e r P h o s p h o r. Im reinen Zustande ist der Phosphor farblos oder gelblich und durchsichtig, bei gewöhnlicher Temperatur wachsartig biegsam, in der Kälte hart und spröde. Sein spec. Gewicht ist 1,896. In Wasser löst er sich nicht, in Aether und Weingeist schwierig, in fetten und ätherischen Oelen in etwas grösserer Menge, am meisten in Schwefelkohlenstoff. Aus seinen Lösungen scheidet er sich bei langsamer Verdunstung in schönen Krystallen ab. Der Phosphor schmilzt bei + 45° C. (= 36° R.), siedet bei + 290° C. (= 232° R.), verwandelt sich in farblosen Dampf und lässt sich in einer Retorte bei abgehaltener Luft destilliren. An der Luft verbindet er sich mit dem Sauerstoff derselben und bildet unter Verbreitung eines knoblauchartigen Geruchs weisse Nebel von phosphoriger Säure, die im Dunkeln, wie der Phosphor selbst, leuchten. Durch Reiben oder bis auf + 60° C. (= 48° R.) erwärmt, fängt er an zu brennen und verbrennt mit hell leuchtender Flamme und dickem weissem Rauch zu Phosphorsäure. Wegen seiner leichten Entzündlichkeit bewahrt man ihn unter Wasser auf. Wird er aber längere Zeit unter Wasser aufbe- Gewöhnlicher Phosphor.

wahrt, so überzieht er sich unter Mitwirkung des Lichts, mit einer weissen Kruste und verliert seine Durchsichtigkeit.

Der gewöhnliche Phosphor ist sehr giftig und bewirkt schon in sehr geringer Menge genossen den Tod. Die Brandwunden, welche er hervorbringt, sind sehr schmerzlich und können von den schlimmsten Folgen sein.

Amorpher Phosphor.

**Rother, amorpher Phosphor.** Unter dem Einflusse des Sonnenlichts färbt sich der gewöhnliche Phosphor roth und verwandelt sich hierbei in den sogenannten rothen oder amorphen Phosphor. Grössere Mengen dieses rothen Körpers werden erhalten, wenn man gewöhnlichen Phosphor in einer Retorte, die mit Kohlensäure oder mit Wasserstoffgas gefüllt ist, um die Verbrennung zu verhindern, längere Zeit einer Temperatur von + 240 bis 250° C. (= 192 bis 200° R.) aussetzt.

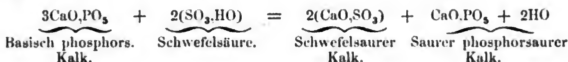
Der rothe Phosphor besitzt in diesem Zustande ganz andere Eigenschaften als der gewöhnliche Phosphor, aus dem er entstanden ist. Er besitzt bei gewöhnlicher Temperatur keinen Geruch, ist nicht giftig, hat ein spec. Gewicht von 2,10, lässt sich an der Luft ohne Veränderung aufbewahren, kann bis zu + 250° C. (= 200° R.) erhitzt werden ohne zu schmelzen und verwandelt sich bei + 260° C. (= 208° R.) wieder in gewöhnlichen Phosphor. In Schwefelkohlenstoff ist er unlöslich und kann von dem gewöhnlichen Phosphor, der in diesem löslich ist, getrennt werden.

Darstellung.

Wie wir bereits gesehen haben, ist der phosphorsaure Kalk im Thierreich sehr verbreitet, am reichlichsten aber enthalten ihn die Knochen der Säugethiere. Werden Knochen längere Zeit geglüht, so verbrennen die organischen Bestandtheile und es bleiben die unorganischen Körper als eine weisse Masse in der Form der Knochen zurück. Man bezeichnet diese mit dem Namen weissgebrannte Knochen (Knochenerde, Knochenasche), enthalten hauptsächlich phosphorsauren und kohlensauren Kalk und liefern das Material zur fabrikmässigen Darstellung des Phosphors.

Aus gebrannten Knochen.

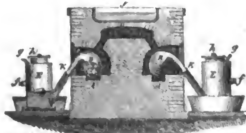
Zu diesem Behufe versetzt man 3 Th. gröblich gepulverte weissgebrannte Knochen (Knochenmehl) mit 2 Th. Schwefelsäure und 20 Th Wasser und lässt dieses Gemisch unter fleissigem Umrühren 24 Stunden auf einander einwirken. Die folgende Gleichung wird den Zersetzungsprocess versinnlichen:



$$\underbrace{3CaO,PO_5}_{\text{Basisch phosphors. Kalk.}} + \underbrace{2(SO_3,HO)}_{\text{Schwefelsäure.}} = \underbrace{2(CaO,SO_3)}_{\text{Schwefelsaurer Kalk.}} + \underbrace{CaO,PO_5 + 2HO}_{\text{Saurer phosphorsaurer Kalk.}}$$

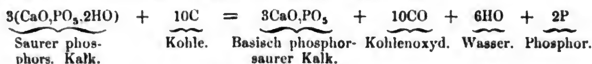
Nachdem sich der schwerlösliche schwefelsaure Kalk abgesetzt hat, wird die klare Flüssigkeit, die den leicht löslichen sauren phosphorsauren Kalk enthält, mittelst eines Hebers abgezogen und in Bleipfannen zur Syrupdicke eingedampft. Man versetzt hierauf die syrupdicke Flüssigkeit mit gepulverter Kohle und trocknet die Masse bei dunkler Rothglühhitze vollständig aus. Der Rückstand wird in Retorten RR, Fig. 39, aus Steinzeug, deren mehrere neben einander stehen, in einem Flammenofen durch den Kanal A zum Weissglühen erhitzt. Die Retorten sind mit einem kupfernen Rohr K verbunden und münden in die kupfer-

Fig. 39.



nen Vorlagen E E, die mit Wasser bis zur Röhre f gefüllt und durch Deckel h h geschlossen sind. Um die Vorlagen kalt zu erhalten, stehen sie in einem Gefäss mit Wasser und werden von Zeit zu Zeit durch zufliessendes Wasser abgekühlt.

Zuerst entweichen brennbare Gase (Kohlenoxyd gemischt mit Phosphorwasserstoffgas) durch das an den Vorlagen seitwärts angebrachte Rohr g, indem bei Weissgluth die Kohle $^{2}/_{3}$ der Phosphorsäure ihren Sauerstoff entzieht, zuletzt destillirt Phosphor über und sammelt sich in der Vorlage unter Wasser an, das mit der Zunahme des Phosphors durch das Rohr f abfliesst. Die Verbrennungsgase des Feuerraums ziehen durch das Gewölbe D und heizen die dort eingemauerte Bleipfanne J, in welcher die Auflösung des sauren phosphorsauren Kalks eingedampft wird. Der Vorgang beim Weissglühen des obigen Gemenges lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



$$\underbrace{3(CaO,PO_5,2HO)}_{\text{Saurer phosphors. Kalk.}} + \underbrace{10C}_{\text{Kohle.}} = \underbrace{3CaO,PO_5}_{\text{Basisch phosphorsaurer Kalk.}} + \underbrace{10CO}_{\text{Kohlenoxyd.}} + \underbrace{6HO}_{\text{Wasser.}} + \underbrace{2P}_{\text{Phosphor.}}$$

Der erhaltene Phosphor wird entweder durch Schmelzen unter Wasser und Pressen durch Gemsenleder, oder durch eine nochmalige Destillation gereinigt und ihm mittelst eines eigenen Apparats die gewöhnliche Stangenform gegeben.

Ein anderes Verfahren, das von Fleck in Vorschlag gekommen ist, beruht auf der Löslichkeit des phosphorsauren Kalks in Salzsäure und dessen Abscheidung als saurer phosphorsaurer Kalk durch Verdampfung der Lösung. Zu diesem Behufe werden die Knochen mit Salzsäure ausgezogen und die salzsaure Lösung in irdenen Gefässen abgedampft. Der sich hierbei abscheidende saure phosphorsaure Kalk wird von der Flüssigkeit getrennt und wie gewöhnlich mit Kohle gemischt, destillirt. In den Retorten bleibt neutraler phosphorsaurer Kalk mit Kohle gemischt zurück. Aeschert man dieses Gemisch ein, behandelt man es von Neuem mit Salzsäure, so scheidet sich beim Abdampfen der Lösung wieder saurer phosphorsaurer Kalk ab, wodurch die Möglichkeit gegeben ist, sämmtlichen Phosphor aus den Knochen zu gewinnen. Diese Methode bietet noch den weiteren Vortheil, dass man bei Anwendung frischer Knochen und verdünnter Salzsäure aus der rückständigen Knorpelsubstanz einen vorzüglichen Leim als werthvolles Nebenprodukt erhält. Man verbindet daher mit der Gewinnung des Phosphors, die Leimfabrikation.

Aus frischen Knochen.

In neuester Zeit wird ein neues Mineral, Sombrerit genannt, behufs der Darstellung von Phosphor nach England gebracht. Der Sombrerit findet sich auf den Antillen (Insel Sombrero) und es sind dessen Hauptbestandtheile phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Thonerde.

Aus Sombrerit.

Der Phosphor des Handels ist selten ganz rein; er enthält zuweilen Spuren von Arsen, die aus der Schwefelsäure herstammen, Schwefel und mechanische Beimengungen.

Verunreinigungen.

Erkannt wird der Phosphor im freien Zustande an seinen Eigenschaften. Wie er in seinen Verbindungen, namentlich als Phosphorsäure zu erkennen ist, werden wir im Folgenden sehen.

Erkennung des Phosphors.

Wegen seiner Eigenschaft, sich beim Reiben sehr leicht zu entzünden, findet der Phosphor die ausgedehnteste Anwendung zur Herstellung von Reibzündhölzchen, Reibzündkerzchen, Reibzündschwämmen und Glimmhölzchen.

Gewerbliche Anwendung.

Reibzündhölzchen.

Die Reibzündhölzchen sind mit einer Zündmasse versehen, deren Hauptbestandtheil Phosphor ist, welcher beim Reiben auf einer rauhen Fläche, die eintretende Entzündung auf den Schwefel überträgt, von wo sie auf das Hölzchen übergeht. Um die Verbrennung lebhafter zu machen, setzt man der Masse sauerstoffliefernde Substanzen zu wie chlorsaures Kali, Salpeter, Bleihyperoxyd, Braunstein, salpetersaures Bleioxyd, Mennige; ferner als färbende Körper Berlinerblau, Smalte, Zinnober, Ocker (Bleihyperoxyd, Braunstein und Mennige wirken zugleich auch färbend), als weiterer Zusatz zur Vermehrung der Reibung zuweilen feinen Sand, gemahlenen Bimsstein oder gestossenes Glas, und als Bindemittel Gummi oder Leim, seltener Dextrin.

Zur Darstellung von Zündmassen für Reibzündhölzchen sind zahllose Vorschriften bekannt, die ihrem Zwecke mehr oder weniger entsprechen. Eine gute Zündmasse besteht aus 12 Th. Gummi, 5 Th. Phosphor, 16 Th. Braunstein und 16 Th. Salpeter, oder statt 16 Th. Braunstein blos 8 Theile und 8 Th. Mennige; oder aus 2 Th. Leim, 2,5 Th. Phosphor, 2 Th. feinen Sand, $^1/_2$ Th. Eisenocker und $^1/_{10}$ Zinnober. Die Bereitung der Zündmasse geschieht auf folgende Weise: Man löst den Gummi oder Leim vorher in der nöthigen Menge warmem Wasser, setzt dann der schleimigen Auflösung den Phosphor zu, der in der heissen Masse schmilzt und durch Umrühren fein vertheilt wird, nachher die übrigen Bestandtheile und rührt das Ganze, so lange bis es eine gleichartige Masse bildet. Die Hölzchen werden nun je zu 1000 Stück in eigenen Rahmen eingespannt, zuerst in flüssigen Schwefel und dann in die auf einer Steinplatte ausgebreitete Zündmasse getaucht, worauf sie sorgfältig getrocknet werden.

In neuerer Zeit wurde ein Ersparniss an Phosphor für Zündmassen und zugleich eine feinere Vertheilung desselben dadurch erzielt, dass man den Phosphor vorher in Schwefelkohlenstoff auflöst.

Salonzündhölzchen.

Die sogenannten geruchlose Zündhölzchen (Salonzündhölzchen) werden bevor sie in die Zündmasse getaucht, anstatt mit geschmolzenem Schwefel mit geschmolzenem Stearin oder Paraffin überzogen und haben vor jenen den Vorzug, dass sie beim Verbrennen nicht den belästigenden Geruch nach schwefliger Säure verbreiten. Nach dem Trocknen der Zündmasse werden sie mit gefärbten Harzfirnissen überstrichen und nicht selten zuletzt mit Collodium überzogen.

Reibzündkerzchen.

Reibzündkerzchen werden mit Wachs mittelst Maschinen gefertigt, in bestimmte Längen geschnitten und mit der Zündmasse versehen.

Zündschwämme und Glimmhölzchen.

Die im Handel vorkommenden Reibzündschwämme und Glimmhölzchen werden mit Lösungen von Salpeter oder salpetersaurem Bleioxyd getränkt und dann mit der Zündmasse versehen getrocknet.

Schiffszündhölzchen.

Schiffszündhölzchen werden vorher mit der Zündmasse versehen, getrocknet und dann erst in geschmolzenen Schwefel getaucht, dessen Ueberzug die Zündmasse vor Feuchtwerden schützt.

Zündhölzchen mit silberglänzenden Köpfchen.

Im Handel finden sich gegenwärtig Zündhölzchen mit silberglänzenden Köpfchen, die ihren Glanz einer Verbindung des Schwefels mit Blei verdanken. Der Zündmasse wird nämlich meist Bleihyperoxyd als Sauerstoff abgebende Substanz zugesetzt, das, wenn es mit Schwefelwasserstoff zusammenkommt, in Schwefelblei übergeführt wird. Leitet man nun beim Trocknen solcher Zündhölzchen Schwefelwasserstoffgas in die Trockenkammer, so verwandelt sich das Bleioxyd in der feuchten Zündmasse in Schwefelblei, das die Köpfchen mit einer silberglänzenden Schicht überzieht. Taucht man die Köpfchen vor dem Einsetzen der Hölzer in die Trockenkammer in eine verdünnte Lösung von Bleizucker

(essigsaures Bleioxyd), so sollen sie bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases einen besonders schönen Glanz erhalten.

Die sogenannten Antiphosphorfeuerzeuge, welche vor einiger Zeit in Aufnahme gekommen, jetzt aber wieder verschwunden sind, enthielten als Zündmasse ein Gemenge von chlorsaurem Kali, Schwefelantimon und Leim. Diese Zündhölzchen, die für sich allein zum Feuermachen unbrauchbar sind, erfordern eine eigene Reibfläche, welche man durch Anstreichen mit einer Mischung aus amorphem Phosphor, Schwefelantimon, Sand und einer Leimlösung herstellte. Sogenannte Antiphosphorfeuerzeuge.

So viele Vorschriften zur Darstellung phosphorhaltiger Zündmassen bekannt sind, eben so zahlreich sind auch die zur Herstellung phosphorfreier Zündhölzchen. Eine sehr zu empfehlende Zündmasse dieser Art, phosphorfrei und ohne irgend eine giftige Substanz besteht aus 10 Th. Gummi, 90 Th. chlorsaurem Kali, 30 Th. fein gepulvertem Feuerstein, 25 Th. salpetersaurem Bleioxyd, 60 Th. schwarzem Schwefelantimon und 2 Th. Weihrauch. Phosphorfreie Zündhölzchen.

Der Phosphor spielt auch eine chemische Rolle bei der Stahlerzeugung, und liefert in geeignetem Verhältniss gekohltem Eisen zugesetzt, vortrefflichen Stahl, der sich besonders durch Härte auszeichnet. (Hierüber das Nähere beim Stahl). Phosphor zur Stahlbereitung.

Ausserdem wird der Phosphor, indem man ihn in warmem Wasser schmilzt und mit Mehl zu einem Teig anrührt, unter dem Namen Phosphorteig (Phosphorpaste) zur Vertilgung von Ratten und Mäusen angewendet. Phosphorgift.

### Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff.

Der Phosphor verbindet sich mit Sauerstoff in drei Verhältnissen. Diese Verbindungen sind sämmtlich Säuren und zwar: Phosphor u. Sauerstoff.

| | |
|---|---|
| Phosphorsäure . . . . . . | $PO_5$ |
| Phosphorige Säure . . . | $PO_3$ |
| Unterphosphorige Säure . | PO. |

## Wasserfreie Phosphorsäure. $PO_5$.

Die wasserfreie Phosphorsäure bildet eine weisse, schneeartige, geruchlose, sehr sauer schmeckende, bei heftiger Rothglühhitze schmelzbare Masse. An der Luft zieht sie leicht Wasser an und zerfliesst. Eigenschaften.

Man erhält sie durch Verbrennen von Phosphor in trockener Luft oder in trockenem Sauerstoffgas. Darstellung.

## Phosphorsäurehydrate.

Die wasserfreie Phosphorsäure verbindet sich mit Wasser unter sehr bedeutender Wärmeentwickelung und kann damit drei Hydrate bilden. Die Hydrate der Phosphorsäure sind: $PO_5,HO$; $PO_5,2HO$ und $PO_5,3HO$. Hydrate der Phosphorsäure.

Diese drei Hydrate der Phosphorsäure verhalten sich gegen Basen durchaus verschieden und bilden damit ganz verschiedene Salze. So bedarf zur Bildung eines neutralen Salzes das erste Hydrat ein Aequivalent, das zweite Hydrat zwei Aequivalente, und das dritte Hydrat drei Aequivalente einer Base. Verhalten gegen Basen.

1-, 2- u. 3-basische Phosphors.

Man unterscheidet desshalb die einbasische oder Metaphosphorsäure $PO_5,HO$, die zweibasische oder Pyrophosphorsäure $PO_5,2HO$ und die dreibasische oder die gewöhnliche Phosphorsäure $PO_5,3HO$.

Metaphosphors. Salze.

In den Salzen der einbasischen Phosphorsäure ist das Hydratwasser durch ein Aequivalent Basis vertreten. Man nennt sie einbasisch phosphorsaure (metaphosphorsaure) Salze, von der Formel $PO_5,MO$ *).

Pyrophosphorsaure Salze.

In den Salzen der zweibasischen Phosphorsäure sind entweder 2 Aeq. Wasser durch eben so viele Aeq. Basis vertreten oder auch nur ein Aeq. Wasser durch ein Aeq. Basis ersetzt, so dass sie neben einem Aeq. Basis noch ein Aeq. Wasser enthalten. Sie werden zweibasisch phosphorsaure (pyrophosphorsaure) Salze genannt und entsprechen der Formel: $PO_5,2MO$ oder $PO_5,HO + MO$.

Gewöhnlich phosphors. Salze.

Die dreibasische Phosphorsäure bildet drei Reihen von Salzen, in denen entweder alle drei Aeq. Hydratwasser, oder zwei, oder auch nur eines durch Basen vertreten sein können. Sie entsprechen den Formeln: $PO_5,3MO$; $PO_5,HO + 2MO$; $PO_5,2HO + MO$. Man nennt sie dreibasisch phosphorsaure (gewöhnlich phosphorsaure) Salze.

Eigenschaften.

Einbasische Phosphorsäure $PO_5,HO$ (Metaphosphorsäure). Farblose, durchsichtige, glasähnliche Masse (glasige Phosphorsäure), löslich in Wasser. Sie fällt Eiweisslösungen und unterscheidet sich dadurch von allen anderen Phosphorsäuren. Ihre Auflösung und die ihrer Salze wird durch salpetersaures Silberoxyd und Chlorbarium weiss gefällt.

Darstellung.

Die einbasische oder glasige Phosphorsäure wird aus der gewöhnlichen Phosphorsäure dargestellt, indem man sie in einem Platingefäss so lange erhitzt, bis sie schmilzt und eine herausgenommene Probe auf Platinblech zu einer durchsichtigen glasähnlichen Masse erstarrt.

Eigenschaften.

Zweibasische Phosphorsäure, $PO_5,2HO$ (Pyrophosphorsäure). Syrupdicke, sehr saure, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit. Eiweiss fällt sie nicht und unterscheidet sich dadurch von der zuerst genannten Säure. Im freien Zustande wird sie durch Chlorbarium nicht gefällt, dagegen erzeugt dieses in den Auflösungen ihrer Salze einen weissen Niederschlag; durch salpetersaures Silberoxyd werden sie weiss gefällt.

Darstellung.

Die zweibasische Phosphorsäure lässt sich sehr rein aus dem dreibasisch phosphorsaurem Natron ($2NaO, HO, PO_5$) darstellen, wenn man es glüht, das entstehende zweibasisch-phosphorsaure Natron ($2NaO,PO_5$) in Wasser löst, die Lösung mit einem Bleioxydsalz fällt, das niederfallende zweibasisch-phosphorsaure Bleioxyd ($2PbO,PO_5$) in Wasser vertheilt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas ($2HS$) dieses in unlösliches Schwefelblei ($2PbS$) und in gelöst bleibende zweibasische Phosphorsäure ($PO_5,2HO$) zersetzt.

## Dreibasische Phosphorsäure. $PO_5,3HO$.

(Gewöhnliche Phosphorsäure).

Vorkommen

Die gewöhnliche Phosphorsäure ist im freien Zustande in der Natur noch nicht gefunden worden, dagegen findet sie sich reichlich in allen drei Naturreichen in Gestalt von phosphorsauren Salzen.

Eigenschaften.

Im concentrirten Zustande ist die Phosphorsäure eine syrupdicke Flüssigkeit, in der sich zuweilen nach längerem Stehen wasserhelle

*) MO bezeichnet jedes beliebige Metalloxyd, das ein Aeq. Sauerstoff enthält.

Krystalle bilden. Mit Wasser lässt sie sich in allen Verhältnissen mischen und bildet damit eine klare, farblose, angenehm sauer schmeckende Flüssigkeit. Gegen Eiweisslösungen und Chlorbarium verhält sich die gewöhnliche Phosphorsäure wie die zweibasische Phosphorsäure, dagegen erzeugt salpetersaures Silberoxyd in ihren Salzen einen hellgelben Niederschlag (dreibasisch-phosphorsaures Silberoxyd), der die gewöhnliche Phosphorsäure von den anderen Phosphorsäuren unterscheidet, die damit weiss gefällt werden.

Erhitzt man die syrupdicke gewöhnliche Phosphorsäure bis gegen + 212° C. (= 169,6° R.), so wird sie zu Pyrophosphorsäure und durch Glühen zu Metaphosphorsäure umgewandelt, die beim Erhitzen in offenen Gefässen, zwar schwierig, aber vollständig verdampft.

Darstellung. Aus Phosphor.

Die gewöhnliche Phosphorsäure wird erhalten, wenn man Phosphor mit Salpetersäure oxydirt und nach erfolgter Auflösung des Phosphors die Flüssigkeit so lange erhitzt, bis alle Salpetersäure entfernt ist. Wird nämlich Phosphor (1 Th.) mit Salpetersäure (12 Th. von 1,20 sp. Gew.) erwärmt, so verwandelt er sich auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure in Phosphorsäure. Hierbei wird die Salpetersäure zu Stickstoffoxyd reducirt, das aus der Luft Sauerstoff aufnimmt und als Untersalpetersäure in rothen Dämpfen entweicht.

Aus gebrannten Knochen.

Für gewerbliche Zwecke lässt sich die Phosphorsäure auch aus gebrannten Knochen darstellen, indem man diese mit Schwefelsäure zerlegt. Durch Behandlung der Knochen mit Schwefelsäure und Wasser erhält man wie wir dies bei der Darstellung des Phosphors gesehen haben, in Lösung sauren phosphorsauren Kalk, der beim Eindampfen mit überschüssiger Schwefelsäure zersetzt, in schwefelsauren Kalk und freie Phosphorsäure zerfällt. Wird nun der schwerlösliche schwefelsaure Kalk abfiltrirt und die Lösung eingedampft, so entweicht die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure, während Phosphorsäure zurückbleibt. Man verwendet hierzu 10 Th. gebrannte Knochen, 30 bis 40 Th. Wasser und 9 bis 9,5 Th. Schwefelsäure, erhält aber auf diese Weise nie eine reine Säure:

Verunreinigungen.

Die Phosphorsäure des Handels, auf die eine oder andere Weise dargestellt, kann verunreinigt sein, durch: Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Meta- und Pyrophosphorsäure, phosphorige Säure, arsenige und Arsensäure; Kieselsäure, Ammoniak, Kalkerde, Bittererde und Thonerde; Eisen, Kupfer und Blei.

Reine Phosphorsäure aus Knochen.

In neuester Zeit wurde ein Verfahren bekannt, das die Uebelstände der bisherigen Darstellungsweisen und die Reinigung der rohen Phosphorsäure beseitigt, und auf eine billige Art die Darstellung einer chemisch reinen Phosphorsäure im Grossen ermöglicht. Dieses Verfahren zerfällt in die Darstellung von phosphorsaurem Natron aus gebrannten Knochen; in die Darstellung von phosphorsaurem Baryt durch Eingiessen einer kochenden Lösung von Chlorbarium in die heisse Lösung des phosphorsauren Natrons und in die Zersetzung des phosphorsauren Baryts mit Schwefelsäure. Die überstehende Flüssigkeit ist dann reine Phosphorsäure, der Rückstand nach dem Auswaschen leicht verkäufliches Baryt- oder Permanentweiss.

Erkennung der Phosphorsäure.

Erkennen lässt sich die Phosphorsäure im freien Zustande und in ihren löslichen Salzen an dem weissen körnigen, in Säuren leicht löslichen Niederschlag, den sie mit schwefelsaurer Bittererde gemischt mit Salmiaklösung und etwas Ammoniak erzeugt (basisch-phosphorsaure Ammoniak-Bittererde).

Am besten wird sie erkannt durch molybdänsaures Ammoniak.

Wird nämlich einer Phosphorsäure enthaltenden Flüssigkeit molybdänsaures Ammoniak, dann Salpetersäure oder Salzsäure zugesetzt und erwärmt, so erfolgt bei sehr geringer Menge Phosphorsäure eine blassgelbe Färbung, bei grösserer Menge sogleich ein lebhaft gelber Niederschlag (Molybdänsäure + Ammoniak + Wasser + Phosphorsäure). Diese Reaction ist aber nur dann entscheidend, wenn Arsensäure und Kieselsäure nicht zugegen sind, da diese ein gleiches oder doch ähnliches Verhalten zeigen.

Von den übrigen Phosphorsäuren unterscheidet sich die gewöhnliche Phosphorsäure, wie schon erwähnt, durch den hellgelben Niederschlag, den salpetersaures Silberoxyd in ihren Salzen hervorbringt.

Gewerbliche Anwendung. Die Phosphorsäure wird verwendet zum Aetzen von Zeichnungen auf Stein und zum Aviviren (Schönen) mit Krapp gefärbter Zeuge. Eine Lösung von Phosphor in Salpetersäure zur Syrupdicke eingedampft mit 1 bis 2 Th. 80 proc. Weingeist vermischt soll auch zum Löthen eiserner Weberplatten, namentlich von Gegenständen, denen Salzsäuredämpfe nachtheilig sind, vorzüglich geeignet sein. Ausserdem dient sie zur Darstellung vieler Präparate.

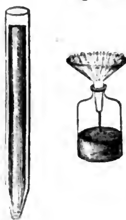
## Phosphorige Säure. $PO_3$.

Eigenschaften. Die wasserfreie phosphorige Säure erscheint in Form einer weissen, flockigen, sublimirbaren Masse. Sie besitzt einen knoblauchähnlichen Geruch, entzündet sich an der Luft und verbrennt zu Phosphorsäure.

Mit Wasser bildet sie ein Hydrat $PO_3,3HO$, und stellt dann eine farblose, syrupähnliche, sehr saure Flüssigkeit dar. Durch vorsichtiges Verdunsten erstarrt sie krystallinisch; beim Erhitzen zerfällt sie in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoffgas. Der Luft und vielen Metalloxyden entzieht sie den Sauerstoff, verwandelt sich in Phosphorsäure und ist daher ein kräftiges Reductionsmittel. Sie ist giftig.

Darstellung. Man erhält die wasserfreie phosphorige Säure, wenn man atmosphärische Luft sehr langsam über schwach erwärmten Phosphor leitet.

Fig. 40. Fig. 41.



Um wasserhaltige phosphorige Säure darzustellen, bringt man in Glasröhren, wie Fig. 40 eine zeigt, Phosphorstangen und legt mehrere derselben in einen Glastrichter, Fig. 41, stellt diesen auf eine Flasche, in der sich etwas Wasser befindet, und bedeckt das Ganze mit einer oben offenen Glasglocke.

Der Phosphor verbrennt hierbei sehr langsam zu phosphoriger Säure; diese fällt in die Flasche hinunter, und löst sich in dem Wasser auf. Die so erhaltene phosphorige Säure ist aber immer durch Phosphorsäure verunreinigt, weil die erstere in Berührung mit Luft leicht Sauerstoff aufnimmt und in Phosphorsäure übergeht.

Am einfachsten erhält man das Hydrat der phosphorigen Säure durch Zersetzung von Dreifach-Chlorphosphor mit Wasser.

Phosphorigsaure Salze. Die phosphorige Säure bildet mit Basen die phosphorigsauren Salze. Ihre Lösungen werden durch Barytsalze weiss gefällt. Beim Erhitzen verwandeln sie sich unter Entwickelung von Wasserstoff und Phosphorwasserstoff in phosphorsaure Salze, sind kräftige Reductions-

mittel, und reduciren die Metalle aus Silber- und Quecksilbersalzen.

Gewerbliche Anwendung.

Man benutzt die phosphorige Säure zum Reproduziren von Drucksachen (anastatischer Druck). Zu diesem Zwecke wird das bedruckte Papier mit einer verdünnten Lösung dieser Säure befeuchtet, wodurch die Buchstaben durch Anschwellen hervortreten und dann einen deutlichen Abdruck auf Zinkplatten gestatten.

Unterphosphorige Säure.

Unterphosphorige Säure: PO. Farblose, syrupdicke, sehr saure Flüssigkeit. Beim Erhitzen zerfällt sie in Phosphorwasserstoffgas und Phosphorsäure, und ist wie die phosphorige Säure ein kräftiges Reductionsmittel.

Kocht man Phosphor mit Baryt und Wasser, so bildet sich unter Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas, unterphosphorigsaurer Baryt. Zersetzt man diesen mit Schwefelsäure, so wird schwefelsaurer Baryt gefällt und in Lösung unterphosphorige Säure erhalten, die dann durch Abdampfen concentrirt werden kann.

Unterphosphorigsaure Salze.

Mit Basen bildet sie die unterphosphorigsauren Salze. Diese verhalten sich in der Hitze ähnlich den phosphorigsauren, unterscheiden sich aber von diesen, dass sie Barytsalze nicht fällen.

## Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff.

Phosphor u. Wasserstoff.

Der Phosphor verbindet sich mit Wasserstoff in drei Verhältnissen nnd bildet hiebei eine gasförmige, eine flüssige und eine feste Verbindung.

Phosphorwasserstoffgas.

Phosphorwasserstoffgas: $PH_3$. Farbloses Gas von stinkendem Geruch, dem nach faulen Fischen sehr ähnlich. Spec. Gewicht 1,185. Von Wasser wird es nur in geringer Menge aufgelöst. Leitet man das Gas unter Wasser, so entzündet sich jede Gasblase, sobald sie aus dem Wasser austritt und mit der Luft in Berührung kommt. Es bilden sich ringförmige Nebel, indem das Phosphorwasserstoffgas an der Luft zu Phosphorsäure und Wasser verbrennt.

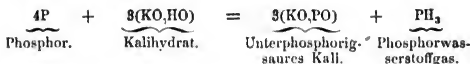
Selbstentzündliches und nicht selbstentzündl. Gas.

Wird dieses Gas längere Zeit aufbewahrt, so setzt sich an den Gefässwänden ein gelber Stoff ab und es verliert zugleich seine Eigenschaft an der Luft sich selbst zu entzünden. Man unterscheidet daher ein selbstentzündliches und ein nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas.

Dieses verschiedene Verhalten des Phosphorwasserstoffgases findet seine Erklärung in dem Vorhanden- oder Nichtvorhandensein einer phosphorreicheren Phosphorwasserstoffverbindung, des flüssigen Phosphorwasserstoffs. Das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas enthält nämlich die flüssige Verbindung des Phosphors mit Wasserstoff $PH_2$ in Dampfform beigemengt und erhält dadurch seine Selbstentzündlichkeit, während reines, von flüssigem Phosphorwasserstoff vollkommen freies Phosphorwasserstoffgas, sich selbst nicht entzündet. Dieses letztere verbrennt erst bei einer Temperatur von $+ 100^0$ C. ($= 80^0$ R.), wird aber durch oxydirend wirkende Körper wie Stickstoffoxyd wieder in selbstentzündliches Gas verwandelt. Umgekehrt wird ihm die Selbstentzündlichkeit wieder durch alle Stoffe entzogen, die den flüssigen Phosphorwasserstoff zersetzen.

Darstellung.

Man erhält das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas durch gelindes Erwärmen von Phosphor mit einer concentrirten wässerigen Auflösung von Kalihydrat. Der Vorgang ist folgender:



$$\underbrace{4P}_{\text{Phosphor.}} + \underbrace{3(KO,HO)}_{\text{Kalihydrat.}} = \underbrace{3(KO,PO)}_{\text{Unterphosphorigsaures Kali.}} + \underbrace{PH_3}_{\text{Phosphorwasserstoffgas.}}$$

Am reinsten wird es erhalten durch Zersetzung von Phosphorcalcium mit Wasser. Bei diesen Versuchen muss man aber die Vorsicht beobachten, die Gasleitungsröhre erst dann auf dem Entwickelungsgefäss zu befestigen, wenn die atmosphärische Luft entfernt ist, weil sonst durch Selbstentzündung des Gases leicht eine gefährliche Explosion entstehen könnte.

Das nicht selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas wird entweder erhalten, wenn man den Phosphor mit einer concentrirten weingeistigen Auflösung von Kalihydrat erhitzt oder wenn das Phosphorcalcium nicht wie oben angegeben durch Wasser, sondern durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird.

Flüssiger Phosphorwasserstoff.

Flüssiger Phosphorwasserstoff: $PH_2$. Diese Verbindung ist eine farblose Flüssigkeit. In einer verschlossenen Röhre kann er im Dunkeln aufbewahrt werden, zerfällt aber am Licht sehr bald in Phosphorwasserstoffgas und einen festen, gelben Körper. An der Luft entzündet er sich augenblicklich und ertheilt brennbaren Gasen beigemischt, diesen die Eigenschaft, sich selbst zu entzünden. Durch Säuren, wie z. B. durch Chlorwasserstoffsäure wird er zersetzt; man erhält desshalb auch bei der Zersetzung des Phosphorcalciums mit Chlorwasserstoffsäure immer nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas.

Der flüssige Phosphorwasserstoff wird erhalten, wenn man selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas durch eine U-förmig gebogene Röhre leitet und diese durch eine Kältemischung abkühlt. Hierbei entweicht nicht selbstentzündliches Gas, während die flüssige Verbindung des Phosphors mit Wasserstoff sich in der Röhre verdichtet.

Fester Phosphorwasserstoff.

Fester Phosphorwasserstoff: $P_2H$. Wir haben gesehen, dass der flüssige Phosphorwasserstoff sich nur im Dunkeln aufbewahren lässt, am Licht sich aber zersetzt und dabei einen gelben Körper abscheidet. Dieser Körper, welcher sich auch beim längeren Aufbewahren des selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases an den Gefässwänden absetzt, ist der feste Phosphorwasserstoff.

## Verbindungen des Phosphors mit Schwefel.

Phosphor u. Schwefel.

Phosphor und Schwefel vereinigen sich in mehreren Verhältnissen miteinander. Sie bilden theils flüssige, theils feste, leicht entzündliche Körper. Ihre Darstellung geschieht am besten unter Wasser oder durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit amorphem Phosphor.

## Verbindungen des Phosphors mit Chlor.

Phosphor u. Chlor.

Der Phosphor verbindet sich mit Chlor unter Lichtentwickelung in zwei Verhältnissen, zu: Dreifach-Chlorphosphor (Phosphorchlorür) $PCl_3$ und Fünffach-Chlorphosphor (Phosphorchlorid) $PCl_5$. Ersterer ist eine farblose, sehr helle, flüchtige Flüssigkeit, Letzterer eine weisse, sehr flüchtige krystallinische Masse.

### Verbindungen des Phosphors mit Brom und Jod.

Mit Brom vereinigt sich Phosphor wie mit Chlor unter Feuererscheinung zu einer flüssigen und einer festen Verbindung. Mit Jod vereinigt sich der Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht unter Wärmeentwickelung zu mehreren Verbindungen. Brom- und Jodverbindungen des Phosphors.

## Arsen. As.

Das Arsen kommt in der Natur sehr verbreitet vor. Es findet sich gediegen als Scherbenkobalt (Fliegenstein); in Verbindung mit Sauerstoff in den arsensauren Salzen, ferner verbunden mit Schwefel als Schwefelarsen; gemeinschaftlich mit Schwefel gebunden an Metallen, so im Arsenikkies (Mispickel) und Glanzkobalt. Am häufigsten findet man es in Verbindung mit Metallen als Arseneisen, Speiskobalt und Kupfernickel. Ausserdem finden sich auch geringe Mengen von Arsen in eisenhaltigen Mineralquellen. Vorkommen.

Das Arsen ist eisengrau, metallglänzend, spröde und krystallisirt. Sein spec. Gewicht beträgt 5,8. Es verbindet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Sauerstoff der Luft, wird hiedurch matt und bedeckt sich mit einem schwarzgrauen Staub. Zum Rothglühen erhitzt sublimirt es ohne vorher zu schmelzen und verbreitet dabei einen eigenthümlichen, knoblauchähnlichen Geruch. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit bläulich weisser Flamme zu arseniger Säure. Sowohl Arsen als die meisten seiner Verbindungen sind starke Gifte. Eigenschaften.

Seinem äusseren Ansehen nach würde das Arsen eigentlich zu den Metallen zu zählen sein, seine Verbindungen aber haben mit denen des Phosphors eine so grosse Aehnlichkeit, dass es seiner chemischen Eigenschaften wegen gerechtfertigt erscheint, ihm hier seinen Platz einzuräumen.

Das Arsen wird entweder durch Sublimation des gediegen vorkommenden Arsens (Scherbenkobalt) gewonnen, oder man stellt es aus dem Arsenikkies (Mispickel), einer in der Natur vorkommenden Verbindung von Arsen, Schwefel und Eisen dar, indem man dasselbe in irdenen Röhren erhitzt. Hierbei bildet sich Schwefeleisen, während Arsen sublimirt. Gewinnung.

Erkennen lässt sich das Arsen an seinen Eigenschaften, namentlich an dem knoblauchartigen Geruche seines Dampfes. Wie es in seinen Verbindungen erkannt wird, werden wir im Folgenden sehen. Erkennung des Arsens.

Die Anwendung des Arsens in den Gewerben ist sehr beschränkt; man benutzt es zur Darstellung von Legirungen, zur Schrotfabrikation und in der Feuerwerkerei. Seine Verwendung als Fliegengift ist nicht erlaubt. Gewerbliche Anwendung.

### Verbindungen des Arsens mit Sauerstoff.

Das Arsen verbindet sich mit dem Sauerstoff in zwei Verhältnissen, zu arseniger Säure und Arsensäure. Arsen und Sauerstoff.

## Arsenige Säure. $AsO_3$.

In der Natur findet sich die arsenige Säure als Arsenikblüthe. Vorkommen.

Die arsenige Säure unter den Namen Arsenik, weisser Arsenik, Giftmehl, Rattengift bekannt, kommt in zwei verschiedenen Zuständen, nämlich krystallisirt und amorph vor. Sie krystallisirt in zwei Krystallformen, in glänzenden durchsichtigen Octaëdern oder Tetraëdern. Im Eigenschaften.

amorphen Zustande bildet sie eine glasartige Masse, von muscheligem Bruch, ist anfangs durchsichtig, farblos; wird später weiss, undurchsichtig, porzellanartig und zeigt dann wieder krystallinische Beschaffenheit. Die glasartige Säure von 3,7 spec. Gewicht löst sich in 25 Theilen Wasser, während die undurchsichtige mit einem spec. Gew. von 3,63 eine dreimal grössere Menge Wasser zu ihrer Lösung bedarf. Ihre Lösungen röthen blaues Lackmuspapier. Leichter und in grösserer Menge löst sich die arsenige Säure in verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Löst man die glasartige Säure in warmer verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so scheidet sich beim Erkalten die arsenige Säure in Octaëdern aus, deren Bildung von einer lebhaften Lichtentwickelung begleitet ist.

Die arsenige Säure besitzt einen schwach süssen, hintennach scharfen metallischen Geschmack, ist höchst giftig und bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos. Auf Eisenblech erhitzt verflüchtigt sie sich ohne auffallenden Geruch in weissen Nebeln, entwickelt aber einen starken Knoblauchgeruch, sobald man die Säure auf eine glühende Kohle bringt, eine Folge des verdampfenden Arsens, das aus der Säure durch die Kohle reducirt wird.

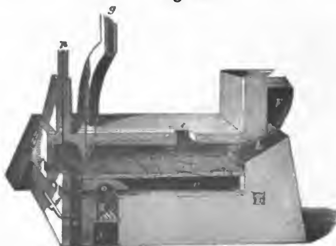
Darstellung. Die arsenige Säure bildet sich beim Verbrennen des Arsens in atmosphärischer Luft oder im Sauerstoffgase. Im Grossen stellt man sie durch Rösten der in der Natur vorkommenden arsenhaltigen Verbindungen dar und verwendet hierzu besonders Arsenikkies, Glanzkobalt, Arseneisen und Arsennickel. Beim Rösten arsenhaltiger Schwefelmetalle unter Luftzutritt, verwandelt sich nämlich der Schwefel auf Kosten des Sauerstoffs der Luft in schweflige Säure, welche entweicht und das Arsen in arsenige Säure, die in eigenen Gelassen sich als ein weisses, krystallinisches Pulver (Giftmehl) absetzt.

Das Rösten wird in eigenen Muffelöfen, Fig. 42 und 43, vorge-

Fig. 42.



Fig. 43.

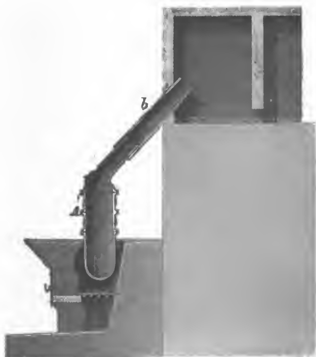


nommen. Der muffelförmig aus Thonplatten zusammengesetzte Raum D ist zur Aufnahme der zu röstenden Erze bestimmt. Die Flamme von den auf dem Roste B liegenden Brennmaterialien streicht unter der Rostplatte durch mehrere Kanäle, die sich zu beiden Seiten in einem Kanal q vereinigen, von da an den Seitenwänden der Muffel hin und durch den Kanal i in die gemeinschaftliche Esse g. Die Erze werden auf der Rostplatte ausgebreitet, von Zeit zu Zeit gewendet und durch e eingetragen. Durch h entweichen die schweflige Säure und arsenige Säure in die Verdichtungsräume. Nach 10 bis 12 Stunden wird der Schieber f geöffnet und das abgeröstete Erz mittelst eiserner

Krücken herausgenommen, das nun in den Raum n und von da in eine mit Wasser gefüllte Grube fällt. Um die Arbeiter vor den sich entwickelnden giftigen Dämpfen zu schützen, ist der Mantel mit der Esse p angebracht, wodurch die Dämpfe durch einen nach oben erzeugten Luftstrom während des Entleerens von der Muffel weggeführt werden. Zur Verdichtung der arsenigen Säure werden die Röstproducte bei F durch einen langen gemauerten Kanal in mehrere Kammern, die in einem eigenen Gebäude dem sog. Giftthurm angebracht sind, geleitet. In diesen Gemächern setzt sich der grösste Theil der arsenigen Säure ab, während die nicht verdichteten Producte durch die Esse in die Luft entweichen.

Die auf diese Weise erhaltene unreine, graue arsenige Säure wird bevor sie in den Handel kommt, in dem Fig. 44 dargestellten Apparat durch Sublimation gereinigt (raffinirt). Zu diesem Zwecke bringt man die unreine arsenige Säure in den eisernen Kessel A, kittet mehrere eiserne Cylinder auf und verbindet diese mittelst einer eisernen Röhre b mit den Verdichtungskammern. Beim Erhitzen verflüchtigt sich die arsenige Säure und setzt sich an den eisernen Cylindern im amorphen Zustande als glasartige Krusten ab.

Fig. 44.




Arsenigsaure Salze.

Mit Basen bildet die arsenige Säure die arsenigsauren Salze. Diese sind in Wasser theils löslich, theils unlöslich. Beim Glühen werden sie zersetzt.

Erkennung der arsenigen Säure.

Erkannt wird die arsenige Säure in Lösung, sowie in den Auflösungen ihrer Salze bei Gegenwart einer stärkeren Säure an dem durch Schwefelwasserstoff erzeugten gelben, in Ammoniak löslichen Niederschlag (Schwefelarsen); ferner durch salpetersaures Silberoxyd an dem gelben (arsenigsaures Silberoxyd) und durch schwefelsaures Kupferoxyd an dem gelbgrünen Niederschlag (arsenigsaures Kupferoxyd), den sie in den Lösungen der freien Säure erst auf Zusatz von ein wenig Ammoniak, in denen ihrer neutralen Salzen aber sogleich bewirken. Am sichersten und auf die einfachste Weise lässt sich die reine arsenige Säure erkennen, wenn man sie in einer Glasröhre mit Kohle erhitzt. Hierbei wird die arsenige Säure durch die Kohle zu Arsen reducirt, das sich als Spiegel ansetzt und beim Erhitzen sich unter Verbreitung des knoblauchartigen Geruches verflüchtigt. Auf dieselbe Weise erhält man einen schönen Metallspiegel, wenn arsenige Säure oder ihre Salze mit einem Gemenge von gleichen Theilen trockenem kohlensaurem Natron und Cyankalium zusammengeschmolzen werden.

Gewerbliche Anwendung.

In beträchtlicher Menge findet die arsenige Säure Anwendung bei der Glasfabrikation, um die durch Eisenoxydul dem Glase ertheilte Farbe zu zerstören; ferner zur Darstellung von Malerfarben (Scheel's

Grün, Schweinfurter Grün); in der Färberei und Kattundruckerei; als Mittel gegen den Holzschwamm und um organische Stoffe gegen die Zerstörung von Insecten zu schützen. Daher ihre Verwendung beim Ausstopfen von Thierbälgen, wozu man Arsenikseife (100 Th. Seife, 10 Th. arsenige Säure, 36 Th. Potasche, 15 Th. Kampher und 12 Th. gebrannten Kalk) benutzt. Als Gift zur Vertilgung von Ratten und Mäusen darf die arsenige Säure nicht mehr angewendet werden.

## Arsensäure. $AsO_5$.

Vorkommen.

In der Natur findet sich die Arsensäure im freien Zustande nicht, wohl aber arsensaure Salze, von denen einige im Mineralreiche vorkommen.

Eigenschaften.

Die Arsensäure stellt eine weisse Masse dar, die beim schwachen Glühen schmilzt und beim Erkalten glasartig erstarrt. Aus der Luft zieht sie mit Begierde Feuchtigkeit an und zerfliesst. Sie löst sich in Wasser langsam auf und scheidet sich aus ihrer Lösung beim langsamen Verdunsten in grossen farblosen Krystallen ($AsO_5$,4HO) ab, die sich in Wasser sehr leicht lösen. Die Arsensäure ist ebenfalls sehr giftig. In der Rothglühhitze wird sie zersetzt in arsenige Säure, die sublimirt und in entweichendes Sauerstoffgas.

Die Arsensäure bildet sich beim Erwärmen von arseniger Säure mit Salpetersäure oder Königswasser.

Arsensaure Salze.

Mit Basen bildet die Arsensäure die arsensauren Salze. In Wasser sind sie meist unlöslich; in der Glühhitze werden sie nicht oder nur schwierig zersetzt.

Erkennung der Arsensäure.

Erkennen lässt sich die Arsensäure an folgendem Verhalten: Schwefelwasserstoff erzeugt in den angesäuerten Lösungen der freien Säure und ihrer Salze einen gelben Niederschlag (Schwefelarsen). Unter denselben Umständen wie bei der arsenigen Säure bewirken salpetersaures Silberoxyd einen rothbraunen (arsensaures Silberoxyd), schwefelsaures Kupferoxyd einen blaugrünlichen Niederschlag (arsensaures Kupferoxyd). Gegen Kohle verhalten sich die Arsensäure und ihre Salze wie die arsenige Säure.

Gewerbliche Anwendung.

Anwendung findet die Arsensäure, namentlich an Kali gebunden, als Reservage (Deckmittel) in der Kattundruckerei.

### Verbindung des Arsens mit Wasserstoff.

Arsen und Wasserstoff.

Man kennt bis jetzt zwei Verbindungen des Arsens mit Wasserstoff, von denen die eine gasförmig und die andere fest ist. Von Wichtigkeit ist blos die gasförmige Verbindung.

Arsenwasserstoffgas.

Arsenwasserstoffgas: $AsH_3$. Das Arsenwasserstoffgas ist farblos, von unangenehmem Geruch, äusserst giftig, und verdichtet sich bei — 30° C. (= 24° R.) zu einer farblosen Flüssigkeit. Das Gas lässt sich leicht entzünden und verbrennt an der Luft mit bläulich weisser Flamme zu Wasser und arseniger Säure. Hält man in die Flamme einen kalten glatten Körper, z. B. eine Porzellanschale, so entsteht auf dieser ein braunschwarzer metallglänzender Fleck von Arsen (Arsenflecken). Leitet man Arsenwasserstoffgas durch eine glühende Röhre, so zerfällt es in Wasserstoffgas und in Arsen, das sich in dem kälteren Theile der Röhre als ein metallisch spiegelnder Ueberzug (Arsenspiegel) ansetzt. In Wasser ist es nur wenig löslich.

Man erhält das Arsenwasserstoffgas, wenn man Arsenzinn oder Arsenzink mit Chlorwasserstoffsäure übergiesst. Dieses Gas wird auch gemischt mit Wasserstoffgas erhalten, wenn man in ein Gasentwicklungsgefäss, in welchem aus Zink und verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffgas entwickelt wird, eine Auflösung von arseniger- oder Arsensäure bringt.

Die Eigenschaft des Arsenwasserstoffgases beim Durchleiten durch eine glühende Röhre einen Metallspiegel von Arsen abzusetzen hat man benutzt um sehr kleine Mengen von Arsen, namentlich in gerichtlichen Fällen nachzuweisen. Man bedient sich hierzu des Marsh'schen Apparats. Marsh'scher Apparat.

### Verbindungen des Arsens mit Schwefel.

Arsen und Schwefel verbinden sich mit einander in verschiedenen Verhältnissen, von denen wir aber nur die drei wichtigsten betrachten. Arsen und Schwefel.

## Zweifach-Schwefelarsen. $AsS_2$.

Diese Verbindung findet sich in der Natur in rothen Krystallen unter dem Namen Realgar. Künstlich wird es erhalten durch Zusammenschmelzen von Arsen und Schwefel in den dieser Verbindung entsprechenden Verhältnissen. Realgar.

Im Grossen wird es von schön orangerother Farbe und glasartigem Bruche erhalten durch Destillation von Arsenkies mit Schwefelkies, enthält aber etwas mehr Schwefel.

Das Realgar findet als rothe Malerfarbe in der Oelmalerei Anwendung; ferner in den Kattundruckereien, sowie zur Darstellung des sog. indischen Weissfeuers, eines Gemisches von 24 Th. Salpeter, 7 Th. Schwefel und 3 Th. Realgar. Gewerbliche Anwendung.

## Dreifach-Schwefelarsen. $AsS_3$.

Das Dreifach-Schwefelarsen findet sich im Mineralreiche in citrongelben Krystallen unter den Namen Auripigment, Opperment oder Rauschgelb. In der Hitze schmilzt es zu einer rothen Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten zu einer rothgelben, durchsichtigen, glasartigen Masse. Diese Verbindung lässt sich ebenfalls künstlich darstellen, indem man in den entsprechenden Verhältnissen Arsen und Schwefel zusammenschmilzt. Auripigment.

Man benutzt das Dreifach-Schwefelarsen als Malerfarbe, seine Auflösung in Ammoniakflüssigkeit zum Gelbfärben, als Reductionsmittel des Indigos in der Färberei und zur Entfernung der Haare. Im Orient wird als Enthaarungsmittel eine breiartige Masse unter dem Namen Rusma angewendet, das aus 9 Th. Kalk, 1 Th. Auripigment und etwas Wasser besteht. Gewerbliche Anwendung.

## Fünffach-Schwefelarsen. $AsS_5$.

Diese Verbindung erhält man in Gestalt eines gelben Pulvers durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine mit Chlorwasserstoffsäure versetzte Auflösung der Arsensäure.

Fresenius-Babo'sches Verfahren zur Ausmittelung des Arsens.

Das Fünffach-Schwefelarsen, wie überhaupt alle Verbindungen des Schwefels mit Arsen werden beim Erhitzen durch eine Mischung von Cyankalium und Soda unter Abscheidung von Arsen reducirt, was besonders leicht erfolgt, wenn die Reduction in einem Strome von Kohlensäure vorgenommen wird. Auf diesem Verhalten beruht das Verfahren von Fresenius und Babo zur sicheren Ermittelung des Arsens.

### Verbindungen des Arsens mit Salzbildnern.

Arsen und Salzbildner.

Auch mit dem Chlor, Brom, Jod und Fluor bildet das Arsen Verbindungen.

## Kohlenstoff. C.

Vorkommen.

Der Kohlenstoff kommt in der Natur ausserordentlich verbreitet vor und findet sich sowohl im unverbundenen Zustande, als auch in einer grossen Anzahl chemischer Verbindungen. Mit Sauerstoff verbunden als Kohlensäure in der Atmosphäre, in allen Quell- und Mineralwassern und in den kohlensauren Salzen, von denen namentlich der kohlensaure Kalk ganze Gebirgsmassen bildet. Ausserdem ist er das Grundelement aller organischen Verbindungen.

Verschiedene Zustände.

Der Kohlenstoff kommt unverbunden in drei verschiedenen Zuständen (allotropische Modificationen) vor und zwar als Diamant, Graphit und gewöhnliche (organische) Kohle.

Diamant.

Diamant. In der Natur findet sich der Kohlenstoff rein und krystallisirt als Diamant ziemlich selten in angeschwemmten Lagern, besonders in Ostindien, auf der Insel Borneo und in Brasilien. In neuerer Zeit wurde er auch in Brasilien in einem quarzreichen Glimmerschiefer (Itacolomit) eingesprengt aufgefunden. Seine Krystallform ist ein Octaëder und sein spec. Gewicht zwischen 3,50 bis 3,55. Man findet ihn meistens farblos; es gibt aber auch gefärbte, gelbe und braune, seltener schwarze, blaue, grüne und rosenrothe Diamante.

Der Diamant ist der härteste von allen Körpern und ritzt daher alle andere Körper. Der rohe Diamant besitzt gewöhnlich eine rauhe Oberfläche, ist nur wenig durchsichtig und muss daher geschliffen werden. Dies kann jedoch nur mit seinem eigenen Pulver (Diamantboord) geschehen, das man zu diesem Zweck in einem Stahlmörser darstellt. Durch Schleifen wird er ganz durchsichtig, besitzt dann einen ausgezeichneten Glanz und ist in diesem Zustande ein kostbarer Edelstein.

Der Diamant leitet weder die Wärme noch die Electricität, wird aber durch Reiben selbst electrisch; er löst sich weder in Wasser noch in Säuren und ist in bedeckten Tiegeln unschmelzbar. An der Luft längere Zeit erhitzt oder glühend in Sauerstoff gebracht, verbrennt er zu Kohlensäure. Bis jetzt konnte Diamant nicht künstlich dargestellt werden.

Gewerbliche Anwendung.

Der Diamant ist ein sehr geschätzter Edelstein und wird zu verschiedenen Schmucksachen verwendet. Wegen seiner besonderen Härte benützen die Glaser den Diamant, um mittelst seiner natürlichen Kanten das Glas zu ritzen, oder auch auf dasselbe zu schreiben.

Graphit.

Graphit. Die zweite Modification des Kohlenstoffs, welche sich in der Natur krystallisirt findet, ist der Graphit, im gewöhnlichen Leben unter dem Namen Reissblei oder Wasserblei bekannt. Er bildet weiche, stahlgraue, abfärbende, metallglänzende, mit dem Messer schneidbare Massen, die aus kleinen, sehr dünnen Blättchen bestehen. Er hat ein

spec. Gewicht von 2,2, leitet die Electricität sehr gut, ist unschmelzbar und verbrennt im Sauerstoffgase wie der Diamant zu Kohlensäure.

Künstlichen Graphit erhält man beim Ausschmelzen des Eisens aus den Erzen in den Hohöfen (Hohofengraphit), indem das Roheisen einen Theil seines beim Schmelzen aufgenommenen Kohlenstoffs, beim Erkalten in schwarzen, glänzenden, zuweilen in ziemlich grossen Blättchen ausscheidet.

Gewerbliche Anwendung.

Der Graphit dient hauptsächlich zur Anfertigung von Bleistiften, indem man ihn sehr fein gepulvert mit Thonbrei vermischt und die Masse in die bekannten Stängelchen formt. Wegen seiner Unschmelzbarkeit ist er besonders geeignet zur Herstellung der bekannten schwarzen Passauer Schmelztiegel, die aus einem Gemenge von Graphit und Thon angefertigt werden. Er findet ferner als Anstrich Anwendung, um Metalle, namentlich Eisen gegen Rost zu schützen (Ofenschwärze); er wird benutzt zur Verminderung der Reibung an Maschinen, besonders für hölzerne Theile, wobei er entweder als sehr feines Pulver oder mit Fett angerührt in Anwendung kommt. Endlich findet der Graphit eine ausgedehnte Anwendung in der Galvanoplastik, durch welchen die Formen von Stearinsäure, Gyps oder Guttapercha für den galvanischen Strom leitend gemacht werden.

Organische Kohle.

Kohle. Die dritte Modification des Kohlenstoffs ist die amorphe oder organische Kohle. Alle organischen Körper enthalten als wesentlichen Bestandtheil Kohlenstoff, ausserdem noch Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff. Erhitzt man solche organische Stoffe hinreichend bei abgehaltener Luft, so werden sie zerstört; es entweichen flüchtige Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, während der grösste Theil des Kohlenstoffs zurückbleibt. Bei ungehindertem Luftzutritt verbrennt auch dieser und entweicht als Kohlensäure.

Verkohlung.

Wird bei der Zerstörung organischer Körper durch Erhitzen unter schränktem Zutritt der Luft blos auf die zurückbleibende Kohle Rücksicht genommen und lässt man die flüchtigen Zersetzungsproducte verbrennen, so nennt man den Vorgang Verkohlung. Hat man aber auch zugleich die Gewinnung der flüchtigen Producte im Auge, und wird die Arbeit in Apparaten vorgenommen, welche die Aufnahme dieser flüchtigen Verbindungen gestatten, so heisst der Vorgang: trockene Destillation.

Trockene Destillation.

Arten der organischen Kohle.

Die Kohle zeigt je nach der Natur des organischen Körpers aus dem sie entstanden, nicht nur ein sehr verschiedenes Aussehen, sondern auch verschiedene Eigenschaften. Man unterscheidet folgende Kohlenarten: Holzkohle, Gaskohle, Glanzkohle, Russkohle, Stickstoffkohle, die Knochenkohle und die Torfkohle; ferner die fossilen Kohlen: Braunkohle, Steinkohle, Anthracit und die sogenannten Kohks (Coaks).

Holzkohle. (Schwarzkohle).

Holzkohle. Die gewöhnliche Holzkohle (Schwarzkohle) ist geruch- und geschmacklos, unschmelzbar und bildet schwarze, undurchsichtige, nicht krystallisirte feste Massen, welche öfters noch die Form des Holzes zeigen, aus dem sie dargestellt wurden. Sie ist ein schlechter Wärmeleiter. Auch die Electricität wird von ihr sehr schlecht geleitet; sie wird aber zum guten Leiter, sobald man sie heftig glüht.

Die Holzkohle besitzt in hohem Grade die Eigenschaft, Gase, Dämpfe und übelriechende Stoffe zu absorbiren, und sie besitzt diese Eigenschaft in um so höheren Grade, je poröser sie ist. Sie wirkt auch fäulnisswidrig und hat noch weiter das Eigenthümliche, verschiedene Stoffe, so namentlich Farbstoffe, Bitterstoffe, riechende Stoffe aus ihren Auflösungen aufzunehmen.

Eine sehr grosse Verwandtschaft hat die Kohle zum Sauerstoff und entzieht denselben in der Glühhitze fast allen anderen Körpern. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt sie zu gasförmiger Kohlensäure; lebhafter geschieht die Verbrennung im Sauerstoffgase.

Die gewöhnliche Holzkohle ist kein reiner Kohlenstoff; sie besteht aus 85 bis 87 Proc. reinem Kohlenstoff, enthält stets wechselnde Mengen (10 bis 12 Proc.) Wasserstoff und Sauerstoff als Wasser und ausserdem noch 3 Proc. im Holze vorkommender unorganischer Verbindungen, die nach dem Verbrennen der Kohle als Asche zurückbleiben.

Holzverkohlung in Meilern,

Fig. 45.

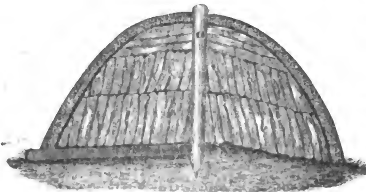


Fig. 46.



Die Verkohlung des Holzes wird an Ort und Stelle, wo das Holz gefällt wird, an einem von Winden geschützten Orte, gewöhnlich in Meilern vorgenommen. Einen solchen, namentlich in Deutschland gebräuchlichen Meiler zeigt Fig. 45 im Innern, Fig. 46 in seiner äusseren Gestalt. Das Holz wird um eine aus Baumstämmen a gebildete Röhre (Quandel) in 2 oder 3 Schichten aufrecht gestellt, während im oberen Theile in der sogenannten Haube, die Holzscheite horizontal liegen. Der kegelförmig aufgebaute Meiler wird mit einer Decke aus Rasen, Laub, Moos, Erde und Kohlenlösche umgeben. Sie wird am Fusse des Meilers von Brettern, die auf Steinen ruhen (der Rüstung), getragen und häufig noch mit einer zweiten Rüstung (Oberrüstung) versehen, indem man mittelst Reiser den ganzen Meiler in Form eines Reifs umspannt. Durch Einwerfen brennender Späne und Kohlen in den Quandelschacht a wird der Meiler in Brand gesetzt und die Verbrennung so geleitet, dass dieselbe gleichförmig von Innen nach Aussen stattfindet. Der Zug des Feuers wird durch Löcher, die man in der Decke anbringt, geregelt, überhaupt muss die ganze Einrichtung des Meilers so beschaffen sein, dass der zum Verbrennen nöthige Luftstrom von dem unverkohlten Theile sich nach dem brennenden hinbewegt und die erzeugten Verbrennungsgase sich von den glühenden Kohlen fortbewegen. Sobald sich keine brennbaren Dämpfe mehr entwickeln, ist die Verkohlung beendet. Man zieht alsdann die glühenden Kohlen mittelst eiserner Haken und löscht sie durch Besprengen mit Wasser. Bei gut geführter Arbeit sind die Kohlen von gleicher Beschaffenheit und haben die Form des Holzes, aus dem sie entstanden,

beibehalten. Es lässt sich aber nie erreichen, dass alles Holz gleichmässig verkohlt, namentlich nicht auf kaltem und feuchtem Grunde. Solch halbverkohlte Holzstücke nennt man Brände.

In Oesterreich, Russland und Schweden wird die Holzverkohlung in liegenden Meilern, sogenannten Haufen ausgeführt, indem man dort längliche viereckige Haufen bildet und diese mit einer Bretterwand umgibt. in Haufen,

Zur Verkohlung des Holzes kommen ferner noch gemauerte Oefen zur Anwendung, die entweder mit Luftlöchern oder mit übereinander liegenden eisernen Röhren versehen sind. in Oefen.

Unter dem Namen Rothkohle versteht man ein solches unvollständig verkohltes Holz, das zwischen gedarrtem Holz und gewöhnlicher Holzkohle die Mitte hält. (Rothkohle).

Die Rothkohle ist rothbraun, leicht zerreiblich, locker aber weniger porös als die Schwarzkohle; ist sehr leicht entzündlich und brennt mit Flamme. Die Zusammensetzung einer frisch dargestellten guten Rothkohle ist: 74 Proc. Kohlenstoff, 24,5 Proc. chemisch gebundenes Wasser und 1,5 Proc. Aschenbestandtheile.

In Meilern lässt sich die Rothkohle nicht darstellen, dagegen durch trockene Destillation des Holzes in geschlossenen eisernen Cylindern. In neuerer Zeit hat man zur Darstellung einer sehr lockeren und leicht entzündlichen Rothkohle stark erhitzten Wasserdampf angewendet, den man in eiserne Cylinder, die mit Holz beschickt sind einströmen lässt.

Ausser ihrer Verwendung als Brennmaterial hat die Holzkohle in Folge ihrer Eigenschaften in den Gewerben die wichtigsten Anwendungen gefunden. Man benutzt das Absorptionsvermögen der Kohle für Gase und Dämpfe, um feuchte Zimmer und Wände zu trocknen, indem man wiederholt frisch geglühte gepulverte Holzkohle mit Schaufeln durch die zu trocknenden Räume wirft; ferner zur Entfernung von Riechstoffen, z. B. aus übelriechenden Kleidungsstücken durch Einwickeln von frisch geglühter Kohle in solche Kleider, oder indem man Kohle in Zimmer stellt, um sie von Tabackgeruch und sonstigen üblen Gerüchen zu befreien. Ihre Eigenschaft die Fäulniss organischer Körper zu verzögern, benutzt man um Wasser längere Zeit aufzubewahren und verdorbenen Wein zu verbessern und bringt sie zu diesem Zwecke in innen verkohlte Fässer, was besonders wichtig ist zur Aufbewahrung des Trinkwassers für Seereisen. Die Kohle dient ferner um faulgewordenes Wasser trinkbar zu machen und zur Conservirung von Nahrungsmitteln durch Einlegen in Kohlenpulver. Sie wird weiter benutzt um gefärbte Flüssigkeiten zu entfärben und riechende geruchlos zu machen. So kann z. B. Branntwein von seinem übelriechenden Begleiter dem Fuselöl befreit werden, indem man ihn durch Kohlen filtrirt. Die Unveränderlichkeit der Kohle, selbst wenn sie Jahrhunderte unter der Erde liegt, hat Veranlassung gegeben, Pfähle, die in die Erde kommen, an ihrer Oberfläche vorher zu verkohlen und dadurch vor zu rascher Zerstörung zu schützen. Eine weitere Anwendung findet die Kohle zur Bereitung des Schiesspulvers, zur Reinigung des Brennöls durch Filtration, und zum Reinigen von Glasflaschen. Sie wird ferner verwendet als Polirmittel für Metalle, beim Schmelzen derselben und wegen der grossen Verwandtschaft zum Sauerstoff als ein sehr wirksames Reductionsmittel. Gewerbliche Anwendung der Holzkohle.

Wegen ihrer Eigenschaft nach dem Glühen die Electricität gut zu leiten, pflegt man das Ende der Blitzableiter in der Erde mit Kohle zu umgeben.

Die Rothkohle gibt für Schachtöfen, zu metallurgischen Zwecken ein sehr wichtiges und schätzbares Brennmaterial.

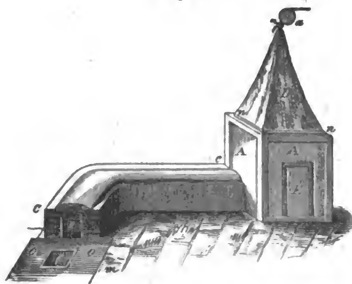
Gaskohle. Gaskohle. Die Gaskohle ist sehr fest, metallglänzend, graphitähnlich und ziemlich reiner Kohlenstoff. Sie bildet sich durch Zersetzung des Steinkohlengases in der Glühhitze und findet sich nicht selten in den zur Leuchtgasbereitung dienenden Apparaten.

Glanzkohle. Glanzkohle. Sehr leichte, blasige, glänzendschwarze Kohle. Man erhält sie, wenn stickstofffreie organische Substanzen verkohlt werden, z. B. Stärkemehl, Zucker.

Russkohle. Russkohle. Es gibt gewisse Stoffe wie Terpentinöl, Benzin u. s. w., die an der Luft mit stark russender Flamme verbrennen und eine Kohle als einen feinen schwarzen Staub absetzen. Einen solchen schwarzen Staub erhält man auch, wenn man eine Porzellanplatte oder eine polirte Messerklinge über eine Kerzenflamme hält, überhaupt wenn man eine Kohlenwasserstoffflamme so stark abkühlt, oder nur so viel Luft zuströmen lässt, dass nur der Wasserstoff nicht auch der Kohlenstoff verbrennen kann. Diese pulverförmige Kohle (Russkohle) wird in den Gewerben Kienruss genannt.

Kienruss. Der im Handel vorkommende Kienruss wird durch Verbrennen von Theer, Harz oder harzreichem Holze (Kienholz) erhalten. Die Verbrennung wird in einem niedrigen Ofen, Fig. 47, ausgeführt. Der gemauerte Kanal C verbindet die Feuerung d mit der Kammer A, welche mit einer Kappe D aus grober Leinwand bedeckt ist, die an der Spitze durch die Rolle a und den schweren Rahmen n gespannt erhalten werden kann. Zur Regelung des Luftzugs ist an der Oeffnung des Feuerraums ein eiserner Schieber e angebracht, den man öffnen oder schliessen kann. Die Platte O dient als Unterlage für die ausgezogenen Kohlen und für das Verbrennungsmaterial, die Vertiefung f als Aufenthalt für den Arbeiter. In der Kammer A und der Kappe D sammelt sich der leichte lockere Russ, der durch den Luftstrom dorthin geführt wird, während der dichtere, der sogenannte Glanzruss sich in dem Kanale C ansetzt.

Fig. 47.



In Folge seiner feinen Vertheilung besitzt der frisch bereitete noch warme Kienruss die Eigenschaft, an der Luft sich zu entzünden. Aus diesem Grunde wird auch die Kammer durch die Thüre E erst dann entleert, wenn sie vollständig erkaltet ist.

Eine sehr zarte Russkohle wird erhalten, wenn man Blechdeckel hart über die Flamme von Oellampen hängt, oder wenn man über eine Reihe solcher Lampen eine eiserne Walze drehen lässt. Durch Glühen von Kien- oder Lampenruss erhält man sehr reinen Kohlenstoff.

Gewerbliche Anwendung. Der Kienruss bildet den färbenden Bestandtheil der Buchdruckfarbe und der schwarzen Oelfarben. Eine ausgezeichnete, allen Anforderungen entsprechende Buchdruckfarbe besteht aus 9 Th. öst. Ter-

pentin, 10 Th. Schmierseife, 4 Th. Olein und 4 Th. Russkohle. Sehr zarter Russ, besonders von Fetten, dient zur Bereitung der Tusche, indem man die Russkohle mit Leim oder Gummi zu einer steifen Masse anrührt und aus dieser die bekannten Täfelchen formt. Aechte chinesische Tusche soll aus dem Russ von brennendem Kampfer bereitet werden. Der Kienruss wird ferner benutzt zur Bereitung der künstlichen Zeichenkreide, schwarzer Kreide (aus Kienruss, Kreide, Thon und Gummi oder Leimwasser) und zur Bereitung der lithographischen Kreide (aus Kienruss, Wallrath, Wachs, Seife und Schellack). Als Farbmaterial benutzt man auch die Kohle von Weintrebern (Frankfurter Schwarz) oder von Pfirsichkernen u. dgl. (Spanisches Schwarz).

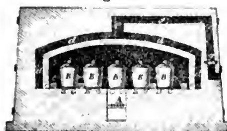
Stickstoffkohle.

Stickstoffkohle. In ihrem äusseren Ansehen ist sie der Glanzkohle ähnlich, nur ist sie weniger schwarz und weniger glänzend. Ihre chemischen Eigenschaften und ihre Verwendung werden wir später kennen lernen. Die stickstoffhaltige Kohle erhält man durch Verkohlen stickstoffhaltiger organischer Substanzen wie Fleisch, Horn, Klauen, Blut, Leim, Eiweiss u. s. w.

Knochenkohle.

Knochenkohle. Beim Erhitzen der Knochen in verschlossenen Räumen wird die organische Substanz derselben zerstört und es bleibt eine, mit den unorganischen Bestandtheilen der Knochen gemengte, sehr poröse Kohle zurück, die den Namen Thierkohle oder Beinschwarz führt. Die Verkohlung von Knochen geschieht in gusseisernen Töpfen, deren etwa 100 in eigenen geschlossenen Oefen, Fig. 48, stehen. Von dem Heerd der Feuerung A zieht die Hitze in den Glühraum und umspielt dort die eisernen Verkohlungstöpfe B. Die aus dem Glühraum bei c c abgehende Hitze zieht mit den erzeugten Gasen durch die Röhren d d und von da durch die Röhre e f g in einen anderen Ofen, um dort zum Trocknen und Glühen der wieder zu belebenden Kohle (s. unten) zu dienen. Die verkohlten Knochen werden in eigenen Mühlen (Knochenmühlen) zu weiterem Gebrauch zerkleinert.

Fig. 48.



Anwendung der Knochenkohle.

Wir haben bereits bei der Holzkohle gesehen, dass diese gefärbte Flüssigkeiten entfärbt. Diese Eigenschaft besitzen in viel höherem Grade die stickstoffhaltige thierische Kohle und die Knochenkohle. Man benutzt daher die Knochenkohle in den Runkelrübenzuckerfabriken zur Entfärbung des Zuckersyrups. Will man die Knochenkohle oder die Stickstoffkohle zur Entfärbung saurer Flüssigkeiten verwenden, so müssen diese namentlich aber die Knochenkohle durch Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure von ihren unorganischen Bestandtheilen befreit werden. Beim Entfärben verbindet sich die Kohle nicht chemisch mit dem Farbstoff, sondern sie schlägt denselben nur auf ihrer Oberfläche nieder und verliert in Folge dessen sehr bald ihre entfärbende Eigenschaft. Man lässt daher die in den Zuckerfabriken verwendete Kohle, um sie wieder brauchbar zu machen, zuerst gähren, wäscht sie dann mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure aus und glüht. Diesen Process nennt man die Wiederbelebung der Kohle (s. oben). Eine zur Entfärbung sehr wirksame Kohle wird erhalten, wenn man stickstoffhaltige organische Stoffe wie Horn, Blut u. s. w. mit Pottasche glüht, die erkaltete Masse mit Wasser und Chlorwasserstoffsäure behandelt und nochmals glüht.

Die Knochenkohle entzieht dem Brunnenwasser die Erdsalze; sie

findet daher in den Zuckerfabriken neben ihrer entfärbenden Wirkung zugleich zum Entkalken des Zuckersafts die ausgedehnteste Anwendung, indem sie den Kalk, der zur Läuterung des Saftes verwendet wurde, niederschlägt.

Sie dient ferner zur Entfernung von Bitterstoffen, zur Reinigung des Wassers durch Filtration und zur Entfuselung des Branntweins. Kohlenfiltrirbälle (plastische Kohle) eignen sich besonders zum Filtriren des Trinkwassers und zum Filtriren übelriechenden Kaffee's, sowie zum Klären desselben, für Caffés, Gasthäuser und Restaurationen.

Die Knochenkohle dient ausserdem als färbende Substanz zur Bereitung der Schuhwichse, und endlich wurde sie empfohlen, um Glasgefässe von Harz oder ätherischen Oelen zu befreien, indem man solche Gefässe mit etwas Weingeist, Knochenkohle und Wasser schüttelt.

Torfkohle.

Torfkohle. Die Torfkohle wird in ähnlicher Weise wie die Holzkohle aus dem Torf gewonnen.

Fossile Kohlen: Bildung derselben.

Fossile Kohlen. Die riesigen Pflanzen einer früheren Periode, in welcher das Wachsthum der Pflanzen durch verschiedene Einflüsse in hohem Grade begünstigt war, wurden durch Wasserströmungen überfluthet und an Ort und Stelle im Schlamme oder weggeschwemmt an anderen Orten unter der aus dem Wasser abgelagerten erdigen Decke begraben. Unter dem schwer lastenden Drucke der erdigen Decke, unter dem Einflusse von Feuchtigkeit und der Wärme heisser Gebirgsmassen haben diese untergegangenen Pflanzen eine Veränderung, einen dem Verkohlungsprocesse in seiner Wirkung ähnlichen, aber zu seiner Vollendung Jahrtausende erfordernden Verwesungsprocesse erlitten, in Folge dessen die fossilen Kohlen entstanden sind. Unter den fossilen Kohlen unterscheidet man nach ihrem Alter, ikrem Vorhommen in verschiedenen Gebirgsbildungen und nach ihrer Zusammensetzung, die Braunkohle, die Steinkohle und den Anthracit.

Braunkohle.

Braunkohle. Die Braunkohle findet sich in der tertiären Formation über der Kreide liegend (Süsswasserkalk, Muschelkalk), namentlich in einer aus Thon und Sandablagerungen bestehenden Formation (Braunkohlenformation).

Die Braunkohle ist eine dunkelbraune, bisweilen schwarze, glänzende Substanz. Man unterscheidet: das fossile Holz (Lignit) von heller bis dunkelbrauner Farbe, bei welchem die Struktur des Holzes, aus dem es entstand, noch deutlich zu erkennen ist; die erdige Braunkohle von dunkler Farbe und erdigem Bruche; die Pechkohle von pechglänzender Farbe und muschligem Bruch.

Der Kohlenstoffgehalt der Braunkohlen beträgt zwischen 70 bis 74 Proc., der Wassergehalt bis zu 50 Proc., vermindert sich aber durch Lagern bis zu 20 Procent.

Der Aschengehalt der Braunkohlen ist ein sehr verschiedener und beträgt durchschnittlich zwischen 5 bis 10 Procent. Die Asche der Braunkohlen besteht aus Thonerde, Kieselerde, Kalk, Bittererde, Eisen- und Manganoxyd. Ein häufiger Begleiter der Braunkohle ist der Schwefelkies. Ist in derselben die Menge der Thonerde und des Schwefelkieses vorherrschend, so nennt man die erdige Masse Alaunerde und benutzt sie dann zur Gewinnung ven Eisenvitriol und Alaun.

Nicht selten kommt es bei schwefelkiesreichen Braunkohlen vor, dass sie beim Abbruch der Lager und beim Aufspeichern in grösseren Massen in Folge einer Zersetzung und der hierbei erzeugten Wärme, von selbst in Brand gerathen.

Anwendung.

Die Braunkohlen geben ein sehr gutes Heizungsmaterial für Flamm-

und Zimmeröfen, zu welchem Zwecke namentlich ihre leichte Entzündbarkeit und die Eigenschaft das Feuer lange zu halten, sie sehr geeignet macht.

Eine neue und sehr wichtige Anwendung haben die Braunkohlen, sowie auch der Torf gefunden, indem man sie der trockenen Destillation unterwirft, zur Gewinnung von Paraffin, Photogen und Solaröl (sog. Mineralöle).

Steinkohle. Die Steinkohlen sind in der Natur ausserordentlich verbreitet und finden sich in der Uebergangs- oder Kohlenformation. Steinkohle.

Die Steinkohlen besitzen im Allgemeinen eine mehr oder weniger dunkelschwarze Farbe, sind schwer, bald glänzend, bald matt. Nach ihrem äusseren Ansehen unterscheidet man: die Pechkohle, starkglänzend von muschligem Bruche; die Schieferkohle von schiefriger Textur; die Blätterkohle in dünnen Schichten; die Grobkohle von grobkörnigem Bruche und wenig glänzend. Nach ihrem Verhalten in der Hitze werden sie eingetheilt: in Sandkohlen, welche beim Erhitzen nicht erweichen und namentlich beim Ziegel- und Kalkbrennen benutzt werden; in Sinterkohlen, die beim Erhitzen zusammensintern und sich vorzüglich eignen zu Flammöfen, Schachtöfen und Kesselfeuerungen; in Bakkohlen, die beim Erhitzen erweichen oder schmelzen und besonders zur Leuchtgasfabrikation und zum Schmieden des Eisens geeignet sind.

Der Kohlenstoffgehalt der Steinkohlen beträgt zwischen 76 bis 90 Proc., der Wassergehalt 5 Proc., der Stickstoffgehalt zwischen 1 bis 2 Procent.

Der Gehalt an Asche wird durchschnittlich zu 5 Proc. angenommen, wechselt aber zwischen 0,3 bis 30 Procent. Eine grössere Menge würde sie als Brennmaterial unverwendbar machen. Ihre Asche besteht aus Kieselerde, Thonerde, Eisenoxyd, Kalk und aus geringen Mengen Bittererde, Manganoxyd, Schwefelsäure, Phosphorsäure, und dient zur Bereitung eines Mörtels (s. unter Mörtel).

Ein sehr unangenehmer Begleiter der Steinkohlen ist der Schwefelkies, der durch seinen Schwefelgehalt der Verwendung der Steinkohlen bei metallurgischen Arbeiten hindernd im Wege steht, ja sogar die Selbstentzündung grosser aufgehäufter Massen und der Steinkohlenflötze verursachen kann.

Die Steinkohlen haben als Heiz- und Leuchtmaterial eine ausgedehnte Anwendung gefunden. Man bedient sich derselben zur Leuchtgasbereitung und zum Heizen der verschiedensten Arten von Oefen, die aber, wenn die Steinkohlen brennen sollen, sehr gut ziehen müssen. Anwendung.

Anthracit. Der Anthracit ist die kohlenstoffreichste Steinkohle und findet sich im älteren Uebergangsgebirge, meist zwischen den Schichten des Thonschiefers und der Grauwacke. Er besitzt eine eisenschwarze Farbe, starken Glanz und muschligen scharfen Bruch. Anthracit.

Der Kohlenstoffgehalt der verschiedenen Anthracite beträgt zwischen 90 bis 98 Proc. Die Asche derselben schwankt zwischen 1,72 bis 6,90 und besteht aus Kieselerde, Thonerde, Eisenoxyd und Chlormetallen. Letztere verflüchtigen sich beim Verbrennen und beschädigen die metallenen Kanäle der Feuerung.

Die Anthracite verbrennen ohne Flamme und lassen sich wegen ihrer grösseren Dichtigkeit nur schwer entzünden. Es ist desshalb zweckmässig, sie vor ihrer Anwendung mit anderen Steinkohlen oder Kohks zu mischen oder mit Hilfe eines Gebläses zu verbrennen.

Der Anthracit wird wie die Steinkohle als Heizmaterial verwendet, Anwendung.

besonders für Hohöfen, Kalk- und Ziegelbrennereien, ja selbst für häusliche Zwecke.

Kohks.

Kohks (Coaks). Die Kohlen, welche beim Glühen der Steinkohle zurückbleiben, führen den Namen Kohks.

Die Verkohlung oder Verkohkung der Steinkohlen hat zum Zweck, den Kohlenstoffgehalt zu vergrössern und die beim Verbrennen sich entwickelnden unangenehm riechenden Bestandtheile zu entfernen; ferner ihnen die Eigenschaft zu nehmen in der Hitze teigig zu werden, was besonders bei ihrer Verwendung in Schachtöfen von Wichtigkeit ist, und endlich den grössten Theil des Schwefels aus dem in den Steinkohlen häufig enthaltenen Schwefelkies zu entfernen.

Die Kohks bilden eine blasige, metallischgraue, glänzende Kohle. Sie leiten die Wärme sehr gut, lassen sich desshalb schwierig entzünden und brennen angezündet ohne starken Luftzug oder ein Gebläse nicht fort, sind aber zur Erzeugung einer sehr hohen Temperatur vorzugsweise geeignet. Nach dem Verbrennen hinterlassen sie eine schlackenartige Asche. Sie sind auch gute Electricitätsleiter. Ihre Zusammensetzung ist folgende: 85 bis 92 Proc. Kohlenstoff, 5 bis 10 Proc. Wasser und 3 bis 5 Proc. Asche.

Das Verkohlen der Steinkohlen wird entweder in Meilern und in Haufen oder in Oefen ausgeführt; in eisernen Destillationsgefässen nur dann, wenn die Gewinnung von Leuchtgas (s. Leuchtgasbereitung) den Hauptzweck bildet. Im letzten Fall erhält man die Kohks als Nebenproduct.

Anwendung.

Die Kohks haben als Brennmaterial, namentlich weil sie eine sehr hohe Temperatur erzeugen und ohne Rauch verbrennen, einen hohen Werth; sie dienen zum Heizen für Locomotive.

Künstliche Brennmaterialien.

Werthvolle Verwendung von Abfällen.

Künstliche Brennmaterialien. Unter künstlichen Brennmaterialien versteht man Gemenge von brennbaren Stoffen, die man durch ein Bindemittel und durch Pressen in bestimmte Formen bringt. Zur Darstellung solcher Brennstoffe benützt man Steinkohlenklein der Kohlengruben oder Kohlenstaub, der beim Lagern der rohen Brennstoffe in grosser Menge erhalten wird, indem man sie mit Theer, Harz oder Fett mischt und durch Pressen zu Ziegeln formt.

Durch die Darstellung solcher Brennstoffe bezweckt man einestheils eine grössere Brennkraft und Flammbarkeit, sowie durch ihre Verdichtung einen grösseren Wärmeeffect hervorzubringen, anderntheils durch ihre Form die Vereinigung einer grossen Menge von Brennstoff auf einen verhältnissmässig kleinen Raum zu beschränken, welcher Umstand besonders für Dampfschiffe von hohem Werthe ist.

Briquetts.

Erwähnenswerth ist die hünstliche Steinkohle oder Pera's sogenannte Briquetts (Kohlenziegeln) aus Kohlenklein und Steinkohlentheer oder aus Kohlenklein und Theerpech (Brai); ferner eine solche ohne Zusatz von Theer durch Erwärmen von Steinkohlenklein in eisernen Röhren und Zusammenpressen in Form von Cylindern. Hieher gehört auch die geformte Kohle (Pariser Kohle). Man verwendet hiezu Holzkohle, Kohks, Torfkohle und Holzabfälle, die feucht zwischen Walzen zerkleinert, mit Steinkohlentheer durchknetet, mittelst einer Maschine in Cylinder geformt, an der Luft getrocknet und in eigenen Oefen verkohlt werden. Die geformten Kohlen haben gegenüber den gewöhnlichen Kohlen den Vorzug, dass sie weniger Raum einnehmen, fester und leicht entzündlich sind, mehr Hitze geben und regelmässiger verbrennen.

Pariser Kohle.

## Heizmaterialien und Heizung.

Unter Heizmaterialien (Brennmaterialien, Brennstoffe) versteht man diejenigen brennbaren Körper, welche zu gewerblichen und anderen Zwecken zur Hervorbringung von künstlicher Wärme benutzt werden. Die wichtigsten Brennstoffe sind: Holz, Torf, Braunkohle, Steinkohle, Anthracit, die als solche natürlich vorkommen; Holzkohle, Torfkohle, Kohks, welche künstlich erzeugt werden. Heizmaterialien.

Alle diese Brennstoffe enthalten als wesentlishen Bestandtheil Kohlenstoff, neben diesem auch Wasserstoff und Sauerstoff, zuweilen Stickstoff und unverbrennliche nicht flüchtige Verbindungen, welche als Asche zurückbleiben. Von den so eben genannten Elementen sind es der Kohlenstoff und Wasserstoff, welche brennbar sind und bedingen allein den Werth der Brennstoffe. Erfolgt nun die Verbrennung vollständig, so bildet sich Kohlensäure und Wasser, indem der Kohlenstoff zu Kohlensäure, der Wasserstoff zu Wasser verbrennt. Die meisten dieser Brennstoffe enthalten aber schon mehr oder weniger, theils chemisch gebundenes, theils hygroscopisches Wasser, das bei der Verbrennung zur Verdampfung gelangt und den Heizmaterialien einen grossen Theil der durch die Verbrennung frei gewordenen Wärme entzieht. Aus diesem Grunde verwendet man die Brennmaterialien in möglichst trockenem Zustande. Dies erreicht man in geringerem Grade durch Trocknen an der Luft (lufttrocken) in erhöhtem Grade durch künstliche Wärme (Dörren) oder durch trockene Destillation (Verkohlung), wodurch die Brennstoffe nicht nur ihren Wassergehalt grösstentheils und alle flüchtige Stofte verlieren, sondern auch der Kohlenstoff in eine geringere Masse zusämmengedrängt wird. Daher kommt es auch, dass man durch die Verbrennung der verkohlten Brennstoffe eine höhere Temperatur hervorbringen kann, als dureh die Anwendung der rohen Brennmaterialien möglich ist.

Die Brennstoffe verbrennen entweder mit oder ohne Flamme. Mit Flamme verbrennen die natürlichen Brennmaterialien (Holz, Torf, Braunkohle, Steinkohlen), indem der Wasserstoff während der Verbrennung die Bildung brennbarer Gase veranlasst, daher auch die wasserstoffreichsten Brennmaterialien die flammbarsten sind. Ohne Flamme brennen die verkohlten, kohlenstoffreichen Brennstoffe (Holzkohle, Kohks und der natürlich vorkommende Anthracit). Brennmaterialien, welche durch Verkohlung entstanden sind, können daher keine andere Flamme geben, als bei unvollständiger Verbrennung die Kohlenoxydflamme, wenn nämlich der Sauerstoff der zugeführten atmosphärischen Luft nicht hinreicht, allen Kohlenstoff in Kohlensäure zu verwandeln, sondern blos Kohlenoxydgas bildet, das an der Luft mit schwacher blauer Flamme verbrennt. Dies ist namentlich dann der Fall, wenn wie in Schmelzöfen und anderen grösseren Feuerstätten das Brennmaterial in dichten Schichten angehäuft ist.

Es ist uns bereits bekannt, dass ein Körper um zu verbrennen, bis zu einem gewissen Grade erhitzt werden muss (Anzünden) und erst dann, wenn er den für die verschiedenen Körper verschiedenen Temperaturgrad (Entzündungstemperatur) erreicht hat, zu brennen anfängt. Wir wissen ferner, wenn die Verbrennung fortfahren soll, nicht nur nöthig ist, dass immer Luft oder Sauerstoff zuströme, sondern dass auch

die zur Verbrennung nöthige Temperatur (Verbrennungstemperatur) erhalten bleibe. Die richtige Leitung einer Feuerung ist daher immer mit Schwierigkeiten verbunden, die um so grösser sind, wenn rohe Brennmaterialien zur Anwendung kommen.

Alle rohen (unverkohlten) Brennmaterialien entwickeln nämlich, bevor sie die Verbrennungstemperatur erreicht haben, kohlenstoffreiche Dämpfe und flüchtige Destillationsproducte. Während nun von diesen unter der Verbrennungstemperatur blos der Wasserstoff verbrennt, führen die übrigen Gase den als Russ ausgeschiedenen Kohlenstoff mit sich und bilden die Erscheinung des Rauches. Diesen Verlust an Brennmaterial und der Verunreinigung der Luft durch den Rauch hat man durch sogenannte Rauchverzehrungseinrichtungen vorgebeugt. Diese sind sehr einfach construirt und beruhen darauf, dass ehe die entweichenden brennbaren Gase den Heizraum betreten, mit frischer atmosphärischer Luft gemischt werden und dort verbrennen.

Heizung. Unter Heizung verstehen wir die Anwendung der Brennmaterialien zu practischen Zwecken, nämlich die Aufgabe, durch die Verbrennung von Brennstoffen in geeigneten Feuerstätten (Oefen), nicht nur möglichst viel Wärme, sondern auch einen möglichst hohen Wärmegrad zu entwickeln und diese Wärme mit dem geringsten Verlust ihrer Bestimmung zuzuführen. Diese letztere ist entweder eine rein gewerbliche, nämlich für die verschiedenen Processe des Glühens, Schmelzens, Siedens, Röstens, Schmiedens u. s. w., oder sie dient für die gewöhnliche Heizung bewohnter Räume (Zimmerheizung).

Heizeinrichtungen. Zur Erzeugung und Benutzung von Wärme bedient man sich der verschiedenen Oefen. Man unterscheidet hauptsächlich Herdöfen, Flammenöfen und Schachtöfen. Wir werden am geeigneten Orte die verschiedenen Oefen näher kennen lernen und können uns hier beschränken, nur Allgemeines über die Einrichtungen derselben anzuführen.

Oefen.

Theile derselben. An allen Heizungsanlagen unterscheidet man drei Theile, den Feuerherd (Herd), den Heizraum und den Schornstein (Esse).

Feuerherd und Heizraum. Der Feuerherd dient zur Erzeugung der Wärme durch Verbrennung eines Brennmaterials; der Heizraum als Ort, wo die erzeugte Wärme ihre Benutzung findet. Um aber eine vollständige Verbrennung zu erzielen und dieselbe zu beschleunigen, kommt eine, gewöhnlich aus Eisenstäben angefertigte, durchbrochene Unterlage der Rost zur Verwendung. Dieser gewährt nicht nur reichlichen, zur Verbrennung nöthigen Luftzutritt, sondern gestattet auch die in den Brennmaterialien enthaltenen unverbrennlichen Stoffe, die Asche zu beseitigen. Diese fällt durch den Rost und sammelt sich in dem unter demselben befindlichen Raume, in dem Aschenraum (Aschenfall). Letzterer hat nicht nur die Bestimmung die Asche aufzunehmen, sondern noch die weitere, dem Feuerherde Luft zuzuführen.

Schornstein oder Esse. Der Schornstein oder die Esse ist ein verschieden hoher über dem Verbrennungsraume befindlicher senkrechter oder schräg aufsteigender Kanal, in welchen die heissen Verbrennungsgase abgeleitet werden, während zugleich durch den Schornstein das Nachströmen frischer Luft auf das Brennmaterial bewirkt wird. Wenn der Feuerraum mit der Esse durch einen eigenen Kanal in Verbindung gesetzt ist oder wie dies häufig stattfindet, mehrere Feuerungen mit einer gemeinschaftlichen Esse verbindet, so nennt man diesen Kanal Fuchs. Reicht die Esse zur Erzeugung einer hohen Temperatur nicht aus, so bedient man sich zu diesem Behufe verschieden construirter Gebläsevorrichtungen, welche

Gebläse.

Luft in den Verbrennungsraum und zwischen die Brennstofftheilchen einpressen und so eine raschere Verbrennung herbeiführen.

### Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff.

Der Kohlenstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff in mehreren Verhältnissen. Von diesen Verbindungen werden wir hier blos zwei betrachten, das Kohlenoxyd CO und die Kohlensäure $CO_2$. Die übrigen gehören der organischen Chemie an und werden dort ihren Platz finden. Kohlenstoff und Sauerstoff.

## Kohlensäure. $CO_2$.

Die Kohlensäure kommt in der Natur sehr verbreitet vor und wird von Vulkanen in grosser Menge als Gas ausgestossen. In vulkanischen Gegenden strömt sie oft in ungeheuerer Menge aus Spalten der Erde. Die berühmte Hundsgrotte in der Nähe von Neapel, die Dunsthöhle bei Pyrmont zeigen uns diese Erscheinung. Sie findet sich auch in vielen Mineralwässern, besonders in den Säuerlingen von Selters, Pyrmont, Karlsbad u. s. w., sowie in Brunnen- und Quellwassern, die dem Kohlensäuregas ihren erfrischenden, angenehmen Geschmack verdanken. Die Kohlensäure sammelt sich oft in Kellern und Brunnen an, namentlich in der Nähe von Vulkanen. So enthalten die Keller von Neapel meist so viel Kohlensäure, dass der Besuch derselben lebensgefährlich ist. Sie ist ein Product der Gährung und die Ursache des angenehm erfrischenden Geschmackes und Perlens des Bieres, Champagners und anderer gegohrener Flüssigkeiten. Ausserdem bildet sie sich bei der Verbrennung der gewöhnlichen Brennmaterialien, bei der Verwesung organischer Körper, und endlich wird sie beim Athmen aus dem Blut der Thiere und Menschen entbunden, daher ihr Vorkommen in der atmosphärischen Luft. In Verbindung mit Basen, namentlich mit Kalk kommt sie vor im Kalkspath, im Marmor, in der Kreide, in den Schalen der Austern, in den Muscheln, Perlen und den Eierschalen. Vorkommen.

Die Kohlensäure ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, fast geruchloses, schwach säuerlich schmeckendes Gas. Sie ist schwerer als die atmosphärische Luft, hat ein spec. Gewicht von 1,529 und lässt sich desshalb von einem Gefäss in ein anderes giessen. Bei einer Temperatur von 0° und unter einem Drucke von 36 Atmosphären verdichtet sich das Kohlensäuregas zu einer farblosen leicht beweglichen Flüssigkeit; bei — 30° C. (= 24° R.) wird es schon bei einem Druck von 18 Atmosphären flüssig. Bei — 70° C. (= 56° R.) wird die flüssige Kohlensäure fest und bildet eine schneeartige weisse Masse. Eigenschaften.

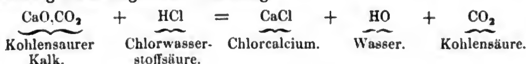
In Wasser ist die Kohlensäure in bedeutender Menge löslich, ertheilt demselben einen angenehm säuerlichen Geschmack und färbt alsdann das Lackmuspapier weinroth. Das mit Kohlensäure gesättigte Wasser verliert beim Stehen an der Luft dieselbe allmälig, beim Kochen vollständig. Wird Wasser unter erhöhtem Drucke mit Kohlensäure gesättigt, so nimmt es mehr Kohlensäure auf, entweicht aber zum Theil wieder unter Aufbrausen, sobald der erhöhte Druck aufhört. Man nennt diese Erscheinung das Perlen oder Moussiren. Die Sauerwasser, der Champagner, das Bier sind solche Flüssigkeiten, an denen das Moussiren beobachtet werden kann.

Die Kohlensäure kann weder die Verbrennung, noch das Athmen

unterhalten; brennende Körper erlöschen in diesem Gase augenblicklich und Thiere ersticken. An Orten, wo sich Kohlensäure in ansehnlicher Menge aus Spalten der Erde entwickelt, findet es sich häufig, dass dieselbe in Folge ihrer specifischen Schwere sich in Höhlen und tief gelegenen Stellen am Boden ansammelt, so dass Menschen ohne Gefahr solche Räume betreten können, Hunde aber, deren Kopf dem Boden näher steht, darin ersticken (Hundsgrotte bei Neapel). Solche Ansammlungen von Kohlensäure kommen auch in Brunnen und namentlich in Kellern vor, in welchen Gährungen stattfinden, so dass der Besuch solcher Räume für Menschen sehr gefährlich werden kann. Aus Kellern, in denen sich eine grosse Menge von Kohlensäure angesammelt hat, entfernt man dieselbe durch einen Luftzug, feuert Pistolen ab oder zündet Schiesspulver an, wodurch die Luft in Bewegung kommt und das Kohlensäuregas wegführt. Auch kann man gelöschten Kalk oder besser ein Gemische von gleichen Theilen Kalk und gepulvertem Glaubersalz in solche Räume legen, welche das Gas aufnehmen.

Darstellung.

Die Kohlensäure bildet sich durch Verbrennen von Kohlenstoff in der Luft oder im Sauerstoffgas. Am einfachsten erhält man die gasförmige Kohlensäure, indem man den in der Natur sehr verbreitet vorkommenden kohlensauren Kalk (Kalkstein, Kreide, Marmor) mit einer Säure zersetzt. Wählt man hierzu Chlorwasserstoffsäure, so erfolgt die Zersetzung nach folgender Gleichung:



$$\underbrace{CaO.CO_2}_{\text{Kohlensaurer Kalk.}} + \underbrace{HCl}_{\text{Chlorwasserstoffsäure.}} = \underbrace{CaCl}_{\text{Chlorcalcium.}} + \underbrace{HO}_{\text{Wasser.}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlensäure.}}$$

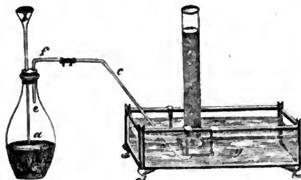


Fig. 49.

Zur Darstellung der Kohlensäure bedient man sich am besten des weissen Marmors, der sehr reiner kohlensaurer Kalk ist, und übergiesst denselben in einer Gasentwicklungsflache a, Fig. 49, mit Wasser, so dass derselbe gerade davon bedeckt ist. Nachdem die Flasche durch die Röhre e f c mit der pneumatischen Wanne g in Verbindung gesetzt ist, giesst man durch die Trichterröhre b Chlorwasserstoffsäure hinzu. Sobald die Säure mit dem kohlensauren Kalk in Berührung kommt, entsteht ein lebhaftes Aufbrausen, indem die Kohlensäure entweicht, die man in dem Cylinder über Wasser oder Quecksilber auffängt.



Fig. 50.

Verdichtung der Kohlensäure.

Zur Verdichtung der Kohlensäure und anderer Gase dient der von Natterer construirte Apparat, Fig. 50, der darauf beruht, dass Kohlensäure, die man aus doppelt-kohlensaurem Natron und verdünnter Schwefelsäure entwickelt und durch Chlorcalcium vollkommen getrocknet, mittelst einer Druckpumpe k l in eine starke schmiedeeiserne Flasche r eingepresst wird. Die Druckpumpe besteht aus dem Pumpenstiefel l und dem Kolben k, der durch ein Schwungrad in Bewegung gesetzt, die durch ein Kautschukrohr s seitlich eintretende Kohlensäure in die eiserne Flasche r, die unten

ein nach innen sich öffnendes Ventil besitzt, einpresst. Die eiserne Flasche, das Verdichtungsgefäss, ist um sie kühl zu erhalten, mit einem kupfernen Mantel p umgeben, in welchem sich eine künstliche Kältemischung oder Eis und Schnee befindet. Um die Flasche mit flüssiger Kohlensäure zu füllen, macht man etwa 20 bis 30 Umdrehungen, öffnet den in dem Ansatz g befindlichen Hahn t des Verdichtungsgefässes r, dessen oberer Theil in Fig. 51 in grösserem Massstabe dargestellt ist, um alle in ihm enthaltene atmosphärische Luft auszutreiben, schliesst hierauf den Hahn und fährt mit dem Einpumpen von Kohlensäure fort. Sobald bei 0° der Druck von 36 Atmosphären erreicht ist, fängt sie an sich zu verdichten, und jede noch weiter eingepumpte Menge Kohlensäure geht sogleich in den flüssigen Zustand über. Man fährt mit dem Einpumpen nur so lange fort, bis die Flasche zu $^2/_3$ mit flüssiger Kohlensäure gefüllt ist. Dies ist ungefähr nach 2 bis 3 Stunden geschehen und die vorher gewogene Flasche hat dann etwa um 20 bis 25 Loth an Gewicht zugenommen. Ist die Flasche zum grössten Theil gefüllt, so wird sie abgeschraubt und umgedreht. Oeffnet man den Hahn t, so strömt die flüssige Kohlensäure durch die Röhre n aus und nimmt sogleich Gasform an, während ein anderer Theil in Form von schneeartigen Flocken fest wird. Lässt man die flüssige Kohlensäure in ein dünnes Metallgefäss mit siebartigem Boden ausströmen, so kann dadurch die feste Kohlensäure gesammelt werden, indem die gasförmige Kohlensäure entweicht und die fest gewordene zurückbehalten wird. Die letztere kann dann wie Schnee zusammen geballt an der Luft längere Zeit erhalten werden, und bildet mit Aether gemengt ein Kältegemisch, in dem Quecksilber erstarrt.

Fig. 51.




Flüssige Kohlensäure.

Feste Kohlensäure.

Kohlensaure Salze.

Die Kohlensäure, eine der schwächsten Säuren verbindet sich mit Basen und bildet damit die kohlensauren Salze. Die meisten neutralen kohlensauren Salze sind in Wasser unlöslich, lösen sich aber in freier Kohlensäure auf. In der Hitze verlieren die meisten ihre Kohlensäure. Beim Uebergiessen mit Säuren brausen sie alle auf und entwickeln Kohlensäuregas.

Erkennung der Kohlensäure.

Erkennen lässt sich die Kohlensäure im freien Zustande, gasförmig oder in Wasser gelöst, dass sie Lackmuspapier vorübergehend röthet, und daran, dass Kalkwasser, was man in einer Flasche damit schüttelt, stark getrübt wird. In den Lösungen ihrer neutralen Salze (in den doppelt-kohlensauren erst beim Kochen) wird sie erkannt an den weissen körnigen Niederschlägen, die sie mit Chlorcalcium oder Chlorbarium (kohlensauren Kalk oder Baryt) hervorbringt, welche beim Uebergiessen mit einer Säure die Kohlensäure wieder abgeben. Ihre Salze werden durch Säuren unter Aufbrausen zerlegt. Leitet man das Gas in Kalkwasser, so bewirkt es einen weissen in verdünnter Salpetersäure unter Aufbrausen löslichen Niederschlag (kohlensauren Kalk).

Anwendung.

Die gasförmige Kohlensäure findet eine sehr ausgedehnte Anwendung. Man benutzt sie zur Darstellung des Bleiweisses, des doppeltkohlensauren Natrons und anderer kohlensauren Salze; in den Rübenzuckerfabriken zur Entfernung des Kalks aus dem geläuterten Zuckersafte und zur Anfertigung von künstlichen Mineralwässern, sowie von moussirenden erfrischenden Getränken.

## Darstellung künstlicher Mineralwasser.

Künstliche Mineralwasser.

Die künstlichen Mineralwasser werden dargestellt, indem man gewöhnliches Wasser unter einem starken Drucke mit Kohlensäure sättigt, nachdem man in demselben alle die Salze aufgelöst hat, welche in dem natürlichen enthalten sind. Man bedient sich zur Darstellung solcher Wasser und zur Anfertigung von erfrischenden moussirenden Getränken (Sodawasser, Brauselimonade, moussirende Weine) der sogenannten gaserzeugenden Apparate.

Darstellung kohlensaurer Wasser im Kleinen.

Zur Darstellung kohlensaurer Wasser im Kleinen dient ein sehr einfach construirter Apparat, der überall bekannte Liebig'sche Krug.

Fig. 52.



Liebig's Krug.

Der aus Steingut gefertigte Liebig'sche Krug, Fig. 52, ist durch den bei a siebartig durchbrochenen Boden in zwei Theile getrennt. Der untere kleinere Theil stellt das Entwicklungsgefäss dar, der obere enthält das mit Kohlensäure zu sättigende Wasser. In den unteren Theil kommt so viel Wasser, dass es bis zum Abflussrohr b reicht, während in der oberen Abtheilung ein der Wassermenge des unteren Theils entsprechender Raum leer bleibt. Ist der Krug gefüllt, so wird das Steigrohr t fest aufgeschraubt, sodann zur Entwicklung der Kohlensäure doppelt-kohlensaures Natron und Weinsäure durch b eingefüllt und die Oeffnung mittelst einer Schraube luftdicht verschlossen. Für 2 Flaschen Sodawasser verwendet man 20 bis 24 Grm. (5 bis 6 Quentchen) doppelt-kohlensaures Natron auf 15 bis 18 Grm. (4 bis $4^2/_3$ Quentchen) Weinsäure. Die Weinsäure zerlegt das doppelt-kohlensaure Natron, die entwickelte Kohlensäure entweicht durch die Oeffnungen a und sättigt das im oberen Raume befindliche Wasser. Oeffnet man nun durch Drücken auf den oberen Knopf das Ventil, so steigt die Flüssigkeit in t in die Höhe und wird durch die gebogene Röhre ausgepresst.

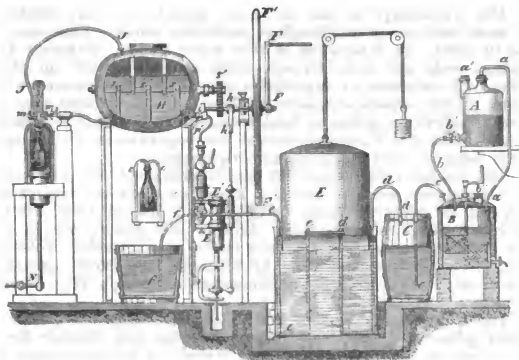
Brausepulver.

Aehnliche, aber mit weniger Kohlensäure gesättigte Getränke liefern die sogenannten Brausepulver, Gemenge aus doppelt-kohlensaurem Natron, Weinsäure und Zucker.

Fabrikmässige Darstellung kohlensaurer Wasser.

Um moussirende Getränke oder künstliche Mineralwasser im Grossen darzustellen, wie solches gegenwärtig in fast allen grösseren Städten geschieht, bedient man sich verschiedener Apparate, die in der neueren Zeit wesentliche Verbesserungen erhalten haben. In den Fabriken dient gewöhnlich der in Fig. 53 dargestellte Apparat. A ist eine Glasflasche, worin sich die Säure befindet, die mittelst des Hahns b' und der Bleiröhre b in das Entwicklungsgefäss B (Generator) von Gusseisen oder Kupferblech, innen mit Blei gefüttert, gelangt. A und B sind durch ein zweites Rohr a miteinander verbunden, damit der Druck in beiden Gefässen gleich ist. Die Oeffnung a' dient zum Nachfüllen der Säure. In dem Gefäss B ist ein Rührapparat angebracht, um das Gemisch von Säure und kohlensaurem Salze in innigere Berührung zu bringen. Zur Entwickelung der Kohlensäure dienen Marmor oder Kreide oder kohlensaure Bittererde (Magnesit), die durch die verschliessbare Oeffnung b'' in den Generator gebracht werden. Zur Zerlegung des Marmors verwendet man Chlorwasserstoffsäure, zu der des Magnesit oder der Kreide, Schwefelsäure.

Fig. 53.



Apparat nach Bramah's System.

Um die entwickelte Kohlensäure, ehe sie mit dem zu sättigenden Wasser zusammenkommt, von ihrem erdigen Beigeruch zu befreien, muss sie gewaschen werden. Hierzu dient das mit Blei gefütterte zur Hälfte mit Wasser gefüllte Fass, das Waschgefäss C und steht zu diesem Zweck durch das Bleirohr c mit dem Generator in Verbindung. Aus C gelangt die gewaschene Kohlensäure durch die Röhre d in den Gasometer E, und wird aus diesem durch die Röhre e nach der Saugpumpe E' geführt, welche mittelst der Kurbel F und der excentrischen Scheibe h in Thätigkeit gesetzt wird. Das Schwungrad F' sorgt für die Gleichmässigkeit der Bewegung. Nachdem die Pumpe die Kohlensäure aufgesogen, drückt sie dieselbe durch das mit Hahn versehene Rohr p, saugt aber auch durch f' Wasser aus dem Behälter f auf und drückt dieses mit der Kohlensäure durch das Rohr p' in das kupferne Sättigungsgefäss H. Um hier die Lösung der Kohlensäure in Wasser zu befördern, ist an der Welle s ein Flügelrad, das gleichzeitig mit der Pumpe durch die Kurbel F und der Kammräder s' in Bewegung gesetzt wird, angebracht.

Oeffnet man den Hahn m, so wird das mit Kohlensäure gesättigte Wasser durch den Füllungsapparat in die Flasche k eingedrückt, während die nicht gebundene Kohlensäure durch das Rohr J entweicht, in das Sättigungsgefäss H zurückgeht. Die Flasche k steht auf einer Kautschukscheibe und wird mittelst eines Drucks auf den Tritt N gegen die Kautschukplatte der Mündung m gedrückt. Ist die Flasche gefüllt, so schliesst man den Hahn m und presst den zuvor in Wasser erweichten in den oberen Theil des Füllungsapparats eingesteckten Kork mittelst eines Hebels in den Flaschenhals ein. Um den Arbeiter vor dem etwaigen Zerspringen der Flasche zu schützen, ist diese mit einem glockenförmigen Gehäuse umgeben. Die Flasche wird durch Herablassen des Trittes N entfernt und der durch zwei gebogene Eisenstangen o o fest gehaltene Kork mit Bindfaden oder Draht befestigt.

## Kohlenoxyd. CO.

Eigenschaften.

Das Kohlenoxyd ist ein farb- und geruchloses Gas, welches bis jetzt noch nicht zu einer Flüssigkeit verdichtet wurde. Sein spec. Gewicht ist 0,967. In Wasser ist es sehr wenig löslich, verändert Lackmuspapier nicht und verbindet sich weder mit Basen noch mit Säuren. An der Luft verbrennt es angezündet mit bläulicher Flamme zu Kohlensäure. Diese charakteristische bläuliche Flamme erscheint sehr deutlich beim Verbrennen grösserer Kohlenschichten in gewöhnlichen Schmelzöfen und bildet den Hauptbestandtheil der sogenannten Gichtflammen, die aus Schmelz- und Hochöfen emporschlagen.

Ueble Folgen beim Einathmen. Kohlendunst.

Das Kohlenoxydgas unterhält das Athmen nicht; es ist giftig und wirkt eingeathmet schon in geringer Menge der Luft beigemengt nachtheilig ein, in grösserer Menge tödtlich. Von diesem Gase rührt das Unwohlsein, Kopfweh her, wenn Arbeiter sich längere Zeit in einem Lokal aufhalten müssen, in dem sich Oefen mit glühenden Kohlen befinden. Daher kommen auch die Erstickungsanfälle durch sogenannten Kohlendunst, wenn Kohlen in verschlossenen Räumen, z. B. in Zimmern verbrennen.

Bildung.

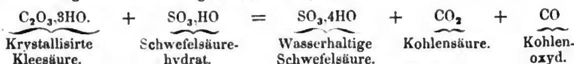
Das Kohlenoxydgas bildet sich, wie bereits angeführt, beim Verbrennen grösserer Massen von Kohle, indem die sich bildende Kohlensäure, wenn sie über glühende Kohlen streicht, in Kohlenoxydgas übergeführt wird, das an der Luft wieder zu Kohlensäure verbrennt, oder wenn man einen langsamen Strom von Kohlensäuregas durch eine mit Kohlen gefüllte und zum Glühen erhitzte Röhre leitet, wobei die Kohlensäure noch einmal so viel Kohlenstoff aufnimmt. Ebenso erhält man Kohlenoxyd durch Glühen eines innigen Gemenges von gepulvertem kohlensaurem Kalk und Kohle. Der erstere zersetzt sich beim Glühen in Kalk und Kohlensäure, die sobald sie mit glühender Kohle zusammen kommt, sich in Kohlenoxydgas verwandelt.

Darstellung.

Am bequemsten stellt man das Kohlenoxydgas dar, wenn man Kleesäure (Oxalsäure) mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt. Zu diesem Behufe versetzt man 1 Th. Kleesäure in einem Kolben oder einem Probirglas, Fig. 54, mit 5 bis 6 Theilen concentrirter Schwefelsäure und leitet die sich entwickelnden Gase in eine mit verdünnter Kalilösung gefüllten Flasche. Die krystallisirte Kleesäure, welche wir erst in der organischen Chemie näher kennen lernen werden, verliert durch Erhitzen nur $^2/_3$ ihres Wassergehalts; wird sie aber mit conc. Schwefelsäure erwärmt, so wird ihr auch das letzte Drittel Wasser entrissen und zerfällt dabei in Kohlensäure und Kohlenoxyd. Leitet man die Gase durch Kalilauge, so wird von dieser die Kohlensäure zurückgehalten, während das Kohlenoxydgas in der Flasche sich ansammelt. Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

Fig. 54.





$$\underbrace{C_2O_3,3HO}_{\text{Krystallisirte Kleesäure.}} + \underbrace{SO_3,HO}_{\text{Schwefelsäurehydrat.}} = \underbrace{SO_3,4HO}_{\text{Wasserhaltige Schwefelsäure.}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlensäure.}} + \underbrace{CO}_{\text{Kohlenoxyd.}}$$

## Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff.

Kohlenstoff und Wasserstoff.

Kohlenstoff und Wasserstoff gehen sehr zahlreiche Verbindungen miteinander ein, die bei gewöhnlicher Temperatur zum Theil gasförmig zum Theil flüssig oder fest sind. Die Kohlenwasserstoffe gehören streng genommen, alle in das Bereich der organischen Chemie; wir werden deshalb hier nur einige gasförmige Kohlenwasserstoffe betrachten, nämlich das Sumpfgas oder das leichte Kohlenwasserstoffgas, $C_2H_4$ und das ölbildende Gas oder das schwere Kohlenwasserstoffgas, $C_4H_4$.

## Sumpfgas (leichtes Kohlenwasserstoffgas). $C_2H_4$.

Vorkommen.

Das Sumpfgas entwickelt sich in grosser Menge aus dem Schlamme von Sümpfen. Rührt man den Schlamm stehender sumpfiger Gewässer mit einem Stocke auf, so steigen in dem Wasser Gasblasen auf, die in einer mit Wasser gefüllten Glasflasche aufgefangen werden können. An einigen Orten, namentlich da, wo sich Steinkohlenlager befinden, strömt das Gas in reichlicher Menge aus der Erde, kann entzündet werden und brennt (heilige Feuer von Baku). Das leichte Kohlenwasserstoffgas entwickelt sich auch aus den Steinkohlen in den Bergwerken und wird deshalb auch Grubengas genannt. Sammelt es sich in den Kohlengruben an, so bildet es mit atmosphärischer Luft vermischt ein Gasgemenge, das durch die Grubenlampe sich entzündet und die heftigste Explosion veranlasst, wodurch oft viele Arbeiter ihr Leben verlieren. Die Bergleute nennen das Gas: schlagende Wetter, feurige Schwaden. Es bildet sich ferner bei der Fäulniss und bei der trockenen Destillation organischer Stoffe und ist deshalb ein Bestandtheil des Leuchtgases und der Kerzenflammen.

Grubengas.

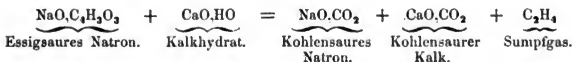
Schlagende Wetter, feurige Schwaden.

Eigenschaften.

Das in der Natur vorkommende leichte Kohlenwasserstoffgas ist nicht rein, es enthält immer Stickstoff und Kohlensäure. Im reinen Zustande ist es ein farb- und geruchloses Gas, wird von Wasser nur in sehr geringer Menge aufgelöst und hat wegen seines geringen spec. Gewichts (0,5590) den Namen leichtes Kohlenwasserstoffgas erhalten. An der Luft angezündet verbrennt es mit wenig leuchtender gelblicher Flamme zu Wasser und Kohlensäure, mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft vermischt, unter heftiger Explosion.

Darstellung.

Im reinen Zustande erhält man das Sumpfgas durch Glühen eines Gemenges von essigsaurem Natron und Kalkhydrat. Der Vorgang ist folgender:



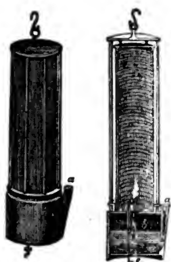
$$\underbrace{NaO,C_4H_3O_3}_{\text{Essigsaures Natron.}} + \underbrace{CaO,HO}_{\text{Kalkhydrat.}} = \underbrace{NaO.CO_2}_{\text{Kohlensaures Natron.}} + \underbrace{CaO.CO_2}_{\text{Kohlensaurer Kalk.}} + \underbrace{C_2H_4}_{\text{Sumpfgas.}}$$

Davy's Sicherheitslampe.

**Davy's Sicherheitslampe.** Wir haben so eben angeführt, dass die sogenannten schlagenden Wetter in den Steinkohlengruben, wenn sie durch die Grubenlampe entzündet werden, die gefährlichsten Explosionen hervorbringen. Durch die Sicherheitslampe von Davy werden die Bergleute vor solchen Explosionen geschützt. Sie gründet sich auf die Beobachtung des genannten Chemikers, dass eine Flamme durch feine Metalldrahtgewebe nicht durchgeht, indem beim Durchgange durch die Maschen des abkühlend wirkenden Metalls die Temperatur der Flamme unter die Verbrennungstemperatur erniedrigt wird, dadurch

verlischt und das Gas, welches die Flamme bildete, unverbrannt durch das Drahtnetz geht. Die Davy'sche Grubenlampe, Fig. 55 und 56, ist eine einfache Oellampe, die von einem feinen Drahtnetz, welches auf den Quadratzoll ungefähr 800 Maschen enthält, umgeben ist. Durch die Röhre a wird der Behälter b mit Oel versehen, und durch den mit einem Haken versehenen Draht e, welcher sich auf und nieder bewegen lässt, der Docht geputzt. Kommt ein Arbeiter mit einer solchen Lampe in eine Grube, in der sich brennbare explosive Gase angesammelt haben, so zeigt sich im Innern des Drahtnetzes eine blaue Flamme. Diese Erscheinung ermahnt den Arbeiter, die Grube so schnell als möglich zu verlassen, weil das Drahtgewebe durch die Flamme heiss geworden, seine abkühlende Wirkung verliert und sich dann leicht die Entzündung nach aussen fortpflanzen könnte.

Fig. 55. Fig. 56.



## Oelbildendes Gas (Schweres Kohlenwasserstoffgas). $C_4H_4$.

Vorkommen. Das ölbildende Gas ist ein Begleiter der feurigen Schwaden in den Steinkohlengruben. Es bildet sich in reichlicher Menge bei der trockenen Destillation organischer Körper, bildet den Hauptbestandtheil der Flamme fast aller Leucht- und Brennmaterialien, ist ein wesentlicher Bestandtheil des Leuchtgases aus Steinkohlen und besonders in beträchtlicher Menge in dem Leuchtgase enthalten, das man aus Holz, Fett und Harz gewinnt.

Eigenschaften. Das ölbildende Gas ist farblos, von eigenthümlichem, unangenehmem Geruch, sehr leicht entzündlich, an der Luft mit stark leuchtender Flamme verbrennend. Sein spec. Gewicht beträgt 0,9784. Durch starken Druck und Kälte kann es zu einer Flüssigkeit verdichtet werden. Von Wasser wird es in geringer Menge aufgelöst, reichlicher von rauchender Schwefelsäure. Eingeathmet wirkt es giftig. Durch eine schwach glühende Röhre geleitet, zerfällt es in Sumpfgas und kohlenreichere Kohlenwasserstoffe, in der Weissglühhitze in Wasserstoffgas und in metallglänzende Kohle. Dieselbe Zersetzung erfolgt auch beim Brennen des Gases. Mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft in einem bestimmten Verhältnisse gemengt und entzündet verbrennt es unter starker Explosion. Mit Chlor vereinigt es sich zu einer flüchtigen ölartigen Flüssigkeit, daher sein Name: ölbildendes Gas.

Darstellung. Man erhält das ölbildende Gas durch Erhitzen eines Gemenges von 1 Theil Weingeist mit 5 oder 6 Theilen concentrirter Schwefelsäure. Durch die Einwirkung der Schwefelsäure werden dem Weingeist 2 Aequivalent Wasser entzogen und ölbildendes Gas in Freiheit gesetzt:



$$\underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Weingeist.}} = \underbrace{C_4H_4}_{\text{Oelbildendes}} + \underbrace{2HO}_{\text{Wasser.}}$$

Die Zersetzung ist aber nicht so einfach, wie sie den Anschein hat, denn gleichzeitig mit dem ölbildenden Gas entweichen auch Kohlensäure und schweflige Säure, die, wenn man das Gas vorher durch

Wasser und hierauf durch Kalilauge leitet, von dieser zurückgehalten werden.

## Leuchtmaterialien und Beleuchtung.

Leuchtmaterialien und Beleuchtung.

Leuchtmaterialien nennen wir diejenigen Substanzen, welche verbrannt werden, um das bei ihrer Verbrennung auftretende Licht zur Beleuchtung zu benutzen. Die zur Beleuchtung dienenden Stoffe sind fest wie Talg, Wachs, Wallrath, Cocosnuss- und Palmöl, Stearin, Stearinsäure und Paraffin; oder flüssig wie Rebsöl, Olivenöl und Thran, Camphin, Kienöl, Photogen, Solaröl, Erdöl; oder gasförmig wie das Leuchtgas. Die festen und flüssigen Leuchtmaterialien gehören in das Gebiet der organischen Chemie; ihr Vorkommen, ihre Gewinnung, Darstellung und Eigenschaften werden wir dort besprechen. Was die Anwendung der verschiedenen Körper zu Leuchtmaterialien anlangt, so werden die festen Körper in cylindrischer Form mittelst eines in der Mitte befindlichen Dochtes, als Kerzen verbrannt. Die flüssigen Leuchtstoffe verbrennt man in Lampen verschiedener Construction, aus welchen der verschieden geformte Docht durch eine metallene Hülse, den Brenner aufrecht erhalten, den Leuchtstoff aufsaugt. Die gasförmigen Leuchtstoffe endlich werden direct, ohne einen Zwischenträger, den Docht, verbrannt, indem man sie an den Ausströmungsöffnungen ihrer Leitröhren anzündet.

Alle diese Materialien zur Kerzen- und Lampenbeleuchtung, sowie zur Bereitung von Leuchtgas bestehen aus kohlenstoff- und wasserstoffreichen, sauerstofffreien oder sauerstoffarmen Verbindungen. Verbrennen sie, so wird ihr Kohlenstoff zu Kohlensäure, ihr Wasserstoff zu Wasser oxydirt. Ehe aber diese sich bilden, entstehen vorher noch andere Verbindungen, unter denen die Kohlenwasserstoffe die erste Stelle einnehmen. Wir haben weiter oben gesehen, dass der leichte Kohlenwasserstoff mit wenig leuchtender, der schwere mit stark leuchtender Flamme verbrennt und haben dort diese beiden Kohlenwasserstoffgase als Bestandtheile des Leuchtgases, der Kerzen- und Lampenflammen kennen gelernt. Es ist somit einleuchtend, dass als Leuchtstoffe alle diejenigen organischen Substanzen benutzt werden können, die bei ihrer Zersetzung in hoher Temperatur ein Gasgemenge liefern, das reich ist an ölbildendem Gase und anderen Kohlenwasserstoffverbindungen, und dass der Werth der Leuchtstoffe um so höher steht, je reicher der Gehalt eines derartigen Gasgemenges an ölbildendem Gase ist, denn das Leuchten der Flamme des Leuchtgases, unserer Kerzen und Lampen ist zum grossen Theil von diesem Gase abhängig.

Flamme.

F l a m m e. Jede Flamme ist ein in Verbrennung begriffener gasförmiger oder dampfförmiger Körper. Mit Flamme brennen also alle entzündlichen Gase, wie auch alle Körper, welche bei der Verbrennung sich verflüchtigen oder gasförmige brennbare Producte liefern. Hierher gehören der Wasserstoff, Phosphor, Schwefel und die bereits angeführten Leuchtstoffe. Ohne Flamme brennen feste Körper, die beim Verbrennen weder brennbare Gase liefern, noch selbst durch die bei der Verbrennung erzeugten Hitze Gas- oder Dampfform annehmen. Diese können nur glühen, wie z. B. die Kohle oder das Eisen.

Leuchtende oder nichtleuchtende Flammen.

Die Flammen sind leuchtend oder nicht leuchtend. Nichtleuchtend sind alle Flammen, wenn die zur Verbrennung vorhandenen oder die bei der Verbrennung erzeugten Gase rein sind. So leuchtet z. B. die

Flamme des Wasserstoffgases, des Knallgases, des Weingeistes nicht und ist kaum sichtbar. Leuchtend sind dagegen alle die Flammen, wenn bei der Verbrennung ein fester Körper entsteht, der in der Flamme ausgeschieden, darin zum Weissglühen kommt. Daher zeigt die Flamme des Phosphors ein starkes Leuchten, weil der Phosphor beim Verbrennen einen festen Körper die wasserfreie Phosphorsäure bildet, die in der Flamme weissglühend wird. Dagegen ist die Flamme des Schwefels weniger leuchtend, weil die beim Verbrennen des Schwefels gebildete schweflige Säure gasförmig entweicht. Eine Flamme kann daher leuchtend gemacht werden, wenn man einen festen feuerbeständigen Körper in dieselbe bringt. Hält man einen Platindraht in eine Weingeistflamme, so geräth derselbe ins Glühen und verbreitet starken Lichtglanz. Leitet man die kaum sichtbare Knallgasflamme gegen ein Stück Kreide, so wird diese weissglühend und verbreitet dann einen sonnenlichtähnlichen Glanz (Drummond's Licht).

Bei der Verbrennung unserer Leuchtstoffe ist es unter den hierbei auftretenden Gasen stets das ölbildende Gas, das beim Verbrennen, bevor es zu Kohlensäure und Wasser verbrennt, auf die oben angegebene Weise in Sumpfgas und kohlenreiche Kohlenwasserstoffe, in Wasserstoff und Kohle zerfällt. Die letztere scheidet sich im feinzertheilten Zustande aus, erhält sich in der Flamme schwebend, wird darin weissglühend und bedingt das Leuchten der Flamme. Bei unseren Kerzen-, Lampen- und Gasflammen ist es also der weissglühende Kohlenstoff dem diese Flammen ihr Leuchten verdanken. Hält man in eine solche Flamme einen kalten Körper z. B. ein Porzellanstück oder eine Messerklinge, so beschlägt sich dasselbe mit fein zertheilter Kohle (Russ), die in Folge eingetretener Abkühlung nicht mehr fortglühen kann und sich desshalb abscheidet.

Bei allen Flammen, die unsere Leuchtstoffe beim Verbrennen liefern, unterscheidet man drei Theile, die sich am besten geschieden an der Kerzenflamme, Fig. 57, zeigen. Der dunkle nicht leuchtende Theil a enthält die gas- und dampfförmigen Zersetzungsproducte der durch den Docht aufgesogenen Leuchtstoffe, und ist mit einer leuchtenden Hülle c umgeben. In dieser findet eine theilweise Verbrennung der aufsteigenden Gase statt, indem von dem ölbildenden Gase wie von den dampfförmigen Kohlenwasserstoffen hauptsächlich der Wasserstoff verbrennt, während der Kohlenstoff im feinzertheilten Zustande sich abscheidet und das Leuchten der Flamme bedingt. In dem äussersten Theile der Flamme, dem Saum b d, wo der atmosphärische Sauerstoff von allen Seiten zuströmt, verbrennt der Kohlenstoff vollständig zu Kohlensäure, leuchtet desshalb am wenigsten, ist aber am heissesten. Einen wesentlichen Einfluss auf den Lichtglanz einer Flamme hat neben der Zusammensetzung der sich entwickelnden Gase die richtige Zufuhr von atmosphärischer Luft. Man erhöht daher den Lichtglanz einer Flamme wesentlich, entweder durch Ausbreitung der Flamme mittelst der Dochte und Brenner oder durch schnelleres Zuleiten von Luft mittelst gläserner Schornsteine (Cylindergläser). Das richtige Maass von Luftzufuhr darf aber nicht überschritten werden, indem sonst kein Kohlenstoff mehr zur Abscheidung kommt, sondern zu Kohlensäure verbrennt. Die Flamme wird dadurch klein, weniger leuchtend, aber sehr heiss. Ist dagegen

Fig. 57.



die Luftzufuhr zu gering, so wird der Kohlenstoff zum Theil unverbrannt fortgerissen und ist die Ursache des Rauchens.

Löthrohrflamme. Leitet man mittelst des Löthrohrs (s. S. 18) Luft in das Innere einer Flamme, so findet nicht nur aussen um die Flamme sondern auch in derselben ein Verbrennen Statt. Hierdurch wird die Hitze der Flamme grösser, dagegen die Leuchtkraft geringer und sind dadurch im Stande sehr hohe Hitzegrade hervorzubringen. In einer Löthrohrflamme sind zwei Theile zu unterscheiden, nämlich eine innere bläuliche Flamme, welche noch unverbrannte Gase enthält und eine äussere röthliche, die aus den Verbrennungsproducten besteht. Die innere Flamme wirkt auf viele Körper, welche man darin erhitzt reducirend (Reductionsflamme), während die äussere oxydirend wirkt (Oxydationsflamme). Die verschiedenen Eigenschaften der Löthrohrflammen finden nicht nur in den Gewerben, sondern auch in den chemischen Laboratorien vielfache Anwendung. Löthrohrflamme.

Fig. 58.

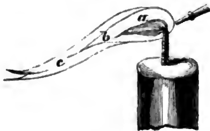
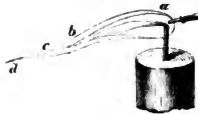



Fig. 59.




Reductionsflamme. Will man den inneren Theil der Flamme benützen, so muss man die Spitze des Löthrohrs wie in Fig. 58 ausserhalb der Flamme halten, diese durch den Luftstrom niederbeugen und den Körper zwischen b und c erhitzen. Reductionsflamme.

Oxydationsflamme. Zur Benützung dieser wird die Spitze des Löthrohrs wie in Fig. 59 in die Flamme hineingehalten und wirkt unterhalb der Spitze d bei c b am kräftigsten oxydirend. Oxydationsflamme.

## Leuchtgas und Gasbeleuchtung.

Die Gasbeleuchtung unterscheidet sich von der gewöhnlichen Beleuchtung dadurch, dass der Ort der Gaserzeugung entfernt liegt von dem Orte der Verbrennung, und die Erzeugung des Gases in eigenen Apparaten durch besonderes Brennmaterial bewirkt wird, während bei der Kerzen- und Lampenbeleuchtung das Leuchtgas in dem brennenden Dochte aus dem Leuchtmaterial erzeugt, in demselben Augenblicke verbrennt.

Unter Leuchtgas verstehen wir durch trockene Destillation von kohlenstoffreichen organischen Stoffen erhaltene Gasgemenge, welche die Eigenschaft besitzen, angezündet mit hellleuchtender Flamme zu brennen. Leuchtgas.

Steinkohlengas. Das verbreiteste und am allgemeinsten angewandte Material zur Leuchtgasbereitung ist die Steinkohle. Die Bestandtheile des aus Steinkohlen durch trockene Destillation erzeugten Leuchtgases sind: Sumpfgas, ölbildendes Gas, Kohlenoxyd, Kohlensäure, schweflige Säure, Wasserstoff, Stickstoff, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Schwefel- Aus Steinkohlen.

kohlenstoff, Wasserdampf und verschiedene sehr flüchtige dem ölbildenden Gase ähnliche Kohlenwasserstoffe. Unter diesen Bestandtheilen sind es vorzugsweise das ölbildende Gas (etwa 6 bis 10 Proc.) und die ihm dampfförmig beigemengten Kohlenwasserstoffe, welche den wesentlichsten Einfluss auf die Leuchtkraft des Gases ausüben. Neben diesen finden sich aber auch Gase, welche wie das Kohlenoxyd und das Sumpfgas für den Leuchtprocess fast ohne Bedeutung sind, während wieder andere, namentlich die Kohlensäure und die schweflige Säure, diesem geradezu störend entgegentreten. Man muss desshalb das Leuchtgas so wie es bei der trockenen Destillation von Steinkohlen erhalten wird, vor seiner Verwendung möglichst reinigen. Einen wesentlichen Einfluss auf die Güte und Menge des Gases hat neben der Beschaffenheit der Kohle, auch die bei seiner Darstellung angewandte Temperatur und die Dauer der Destillation. Ist nämlich die Temperatur zu niedrig, so erhält man wenig oder keine Gase, dagegen eine reichliche Menge Theer; ist die Temperatur zu hoch, so wird das erzeugte ölbildende Gas in wenigleuchtendes Sumpfgas, bei anhaltender gesteigerter Hitze in nicht leuchtendes Wasserstoffgas und Kohle zerlegt. Die Temperatur muss desshalb möglichst gleichmässig erhalten werden und mindestens die der Rothglühhitze, als die zur Bildung brennbarer Gase geeignetste, erreichen.

Der Process der Leuchtgasbereitung zerfällt demnach in drei Hauptoperationen: die Destillation, Verdichtung des Theers und Theerwassers und die Reinigung des Gases. In Fig. 60 und 61 ist ein Gasbereitungsapparat dargestellt. Die Destillation der Steinkohlen wird in gusseisernen oder thönernen Retorten A, Fig. 60 und 61, vorgenommen, die entweder eine ovale Form oder die Gestalt eines liegenden D (⌓) haben und zu fünf oder mehr in einem gemeinschaftlichen Ofen liegen. Die Retorten sind zur Beschickung und Entleerung am vorderen Ende offen und werden durch aufzuschraubende Deckel, die mit Thon bestrichen sind, luftdicht verschlossen. Als Heizmaterial dienen die als Nebenproduct gewonnenen Kohks. Aus den Retorten werden die Gase und Dämpfe durch Röhren h i, Fig. 60 und a, Fig. 61, in die cylindrische Vorlage E geleitet, in welcher sich ein grosser Theil der Dämpfe verdichten, sich im flüssigen Zustande dort ansammeln und in die Theergrube m abfliessen. Die nicht verdichteten Gase und Dämpfe entweichen durch n in den mit Wasser gefüllten Verdichtungskasten o, wo

Fig. 60.

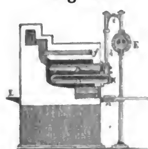
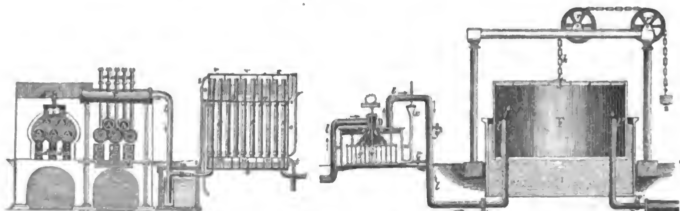


Fig. 61.



sich in den Röhren p der grösste Theil des Theers und Theerwassers verdichtet. Die Flüssigkeiten sammeln sich in dem Kasten u und fliessen durch das gebogene Rohr t in die Theergrube ab. Durch die Röhre l gelangt das von Dämpfen grösstentheils befreite Gasgemenge in den Reinigungsapparat D, in welchem Kalkhydrat auf Hürden liegend dem Gase die Kohlensäure und den Schwefelwasserstoff entzieht. Als Reinigungsmittel des Gases verwendet man anstatt des Kalkes verdünnte Natronlauge oder ein Gemenge von Kalkhydrat und Glaubersalzlösung; ferner häufig neben Kalk noch verdünnte Schwefelsäure, Gyps, Thon, eine Lösung von Einfach-Chlormangan (Nebenproduct bei der Chlorkalkfabrikation), schwefelsaures Manganoxydul, schwefelsaures Eisenoxydul, Eisenoxyd, die Verbindungen des Eisens mit Chlor, schwefelsaures Bleioxyd, Chlorblei und endlich zur Reinigung des Gases von Schwefelkohlenstoff, Sägespäne, die man mit einer Lösung von Bleioxyd (Bleiglätte) in Aetznatron befeuchtet.

Das Gas, welches durch l in den Reinigungskasten eintritt, gelangt durch die Röhre l in den Gasbehälter (Gasometer) F. Der Gasbehälter ist ein grosses, in Wasser schwimmendes glockenartiges Gefäss aus Eisenblech, welches beim Einströmen des Gases steigt, beim Ausströmen fällt, und wird durch an Ketten k aufgehängte Gegengewichte z im Gleichgewichte gehalten. Ein grosser wasserdicht ausgemauerter Behälter enthält die Sperrflüssigkeit, wozu man gewöhnlich Theerwasser verwendet. Bei l gelangt das Gas in den Behälter und strömt bei l' in die Gasleitungsröhren, welche das Gas an die verschiedenen Orte ihrer Bestimmung führen. Die Oeffnungen der Brenner, durch welche das Gas beim Verbrauche strömt, bedingen die Form und Leuchtkraft der Flamme. Der einfache Strahl entsteht, wenn das Gas aus einer engen runden Oeffnung ausströmt; die Schmetterlingsflamme (Fledermausflügel), wenn es durch eine enge Spalte dringt, und endlich die Argand'sche Flamme, wenn das Gas aus einem Kreise von Oeffnungen strömt, die so nahe an einanderliegen, dass die einzelnen Strahlen zusammenfliessen.

Verwendung des Leuchtgases.

Das Leuchtgas wird nicht nur zur Beleuchtung, sondern auch zum Heizen benutzt. Die Metallarbeiter verwenden die Gasflamme zum Löthen; in den chemischen Laboratorien ersetzt sie die Weingeistflamme und das Kohlenfeuer, und findet in grösseren Städten selbst in den Küchen Anwendung. Ausserdem bedient man sich des Leuchtgases zum Füllen der Luftballons, ferner zum Sengen feiner Baumwollgewebe als Vorbereitung des Zeugs zum Druck und Färben, und stellt in England im Grossen sogar den Cämentstahl damit dar.

Nebenproducte bei der Gasbereitung.

Als Nebenproduct bei der Leuchtgasbereitung erhält man Theerwasser, welches zur Darstellung von Ammoniakpräparaten (Ammoniakflüssigkeit, schwefelsaures Ammoniak und Salmiak) verwendet wird; ferner Theer (siehe organische Chemie) und den aus den Reinigungskästen geschafften Kalk, brauchbar in der Weissgerberei zum Anschwöden (Enthaaren) der Häute und als Düngemittel; bei Anwendung von Einfach-Chlormangan zum Reinigen des Gases als werthvolles Nebenproduct Salmiak und endlich als Heizmaterial Kohks.

Carbonisirung des Gases.

Nach einem neuerdings bekannt gewordenen Verfahren wird die Leuchtkraft des Gases dadurch vermehrt, dass man in der Nähe des Gasbrenners ein Gefäss mit Theernaphta oder Steinöl anbringt, durch welches das Gas streicht und sich mit dem im Steinöle enthaltenen flüchtigen Kohlenwasserstoffe bereichert. Man nennt dies das Carbonisiren des Gases.

Hydro-Carbon-Gas.

Hydro-Carbon-Gas. In neuester Zeit ist es gelungen, aus dem Wasser in Verbindung mit kohlenwasserstoffhaltigen Materialien (Theer, Harz, Erdöl) ein Leuchtgas, Hydro-Carbon-Gas zu erzeugen, welches in vielen Beziehungen einen Vorzug vor dem Steinkohlengase hat. Durch dieses Verfahren kann nicht nur das in den Steinkohlengasanstalten erzeugte Gas verbessert, sondern auch ihre Nebenproducte (Theer) zur Beleuchtung verwendet werden.

Leuchtgas aus Holz.

Holzgas. Das Holzgas wurde zuerst zur Beleuchtung des Bahnhofs in München benutzt und hat namentlich wegen seiner leichten Darstellung, seiner grösseren Reinheit und in Berücksichtigung der leichten Verwerthung der bei der Fabrikation erhaltenen Nebenproducte (Holzkohle, Holzessig, Holztheer, Kreosot u. s. w.) in vielen anderen Städten Deutschlands Eingang sich verschafft. Man stellt das Holzgas dar, durch trockene Destillation von recht trockenem Holz in sehr langen, aber engen Retorten. Die sich bildenden Dämpfe kommen mit den heissen Wänden der Retorten in Berührung, zersetzen sich und liefern ein ausgezeichnetes Leuchtgas. Ein solches Gas enthält nach Entfernung der beigemengten Kohlensäure, namentlich keinen Schwefel und ist daher zur Beleuchtung von Räumlichkeiten, wo der Schwefel nachtheilig wirken könnte, z. B. in Treibhäusern, Wintergärten, Seidefärbereien u. s. w. sehr verwendbar.

aus fetten Oelen oder Fetten,

Oelgas. Das beste Leuchtgas erhält man durch Zersetzung von fetten Oelen oder Fetten in der Rothglühhitze. Ein solches Gas ist reiner als das aus Steinkohlen erzeugte, reicher als dieses an ölbildendem Gase und übertrifft bei weitem seine Leuchtkraft. Zur Darstellung verwendet man Oele und Fette *), welche zu anderen Zwecken nicht verwendbar sind und lässt dieselben in einem dünnen Strahl durch ein Rohr in eiserne glühende Retorten fliessen, die mit Kohks oder Ziegelsteinstücken beschickt sind. Die fetten Substanzen breiten sich auf dem Retorteninhalte aus, verwandeln sich in Dampf und werden in Berührung mit den glühenden Wänden zersetzt. Das Oelgas besteht aus ölbildendem Gas, Sumpfgas, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Stickstoff und sehr wenig Kohlensäure.

aus Harz,

Harzgas. An einigen Orten werden auch Harze zur Darstellung von Leuchtgas benutzt. Man erhält dasselbe auf ähnliche Weise wie aus Oel und verwendet hierzu die Harze im geschmolzenen Zustande oder aufgelöst in Theer.

aus anderen Substanzen.

Ausser den genannten Materialien können auch noch andere Körper zur Fabrikation von Leuchtgas benutzt werden. Solche Substanzen, die jedoch nur eine beschränkte Anwendung gefunden haben, sind: Torf, Braunkohle, bituminöser Mergelschiefer, Rückstände der Rübenzuckerfabriken, ausgezogene Hopfen der Bierbrauereien, thierische Abfälle, Excremente u. s. w.

## Gasförmige Brennmaterialien.

Gasförmige Brennmaterialien.

Die aus gewissen Oefen, namentlich den Eisenhohöfen entweichenden Gase, in denen das Kohlenoxydgas den wesentlichen Bestandtheil

*) In Rheims z. B. wird Fett zur Beleuchtung verwendet, das man aus Seifenwasser, vom Entfetten der Wollentücher zurückbleibend, durch Versetzen desselben mittelst Schwefelsäure oder Salzsäure abscheidet.

ausmacht und welche früher nutzlos verbrannten, liefern gegenwärtig ein sehr wichtiges Brennmaterial. Dem Bergrath Fabre du Faur zu Wasseralfingen ist es gelungen, die grosse Menge von Brennstoff, welche in Gasgestalt den dortigen Hohöfen entführt wurde, weiter nutzbar zu machen.

Die gegenwärtig als Brennmaterial benutzten Gase sind ausser dem Leuchtgas entweder Gicht- oder Generatorgase.

Gichtgase. Gichtgase. Unter dem Namen Gichtgase versteht man die den Hohöfen entströmenden Gase, welche mit Luft unter bedeutender Temperaturerhöhung verbrennen. Die Gichtgase sind ein Gasgemenge von Kohlenoxyd, Kohlensäure, Kohlenwasserstoffen, Wasserstoff und Stickstoff.

Generatorgase. Generatorgase. Die Generatorgase sind brennbare Gase, welche durch unvollständige Verbrennung von werthlosen für viele Betriebe unbrauchbaren Brennstoffen wie Holzspäne, Holzkohlenklein, Torf, Kohks, Steinkohlengruss erzeugt werden. Die Generatorgase bestehen aus Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasserstoff und Stickstoff. Der Ofen, welchen man zur Darstellung eines solchen Gasgemenges benutzt, heisst Gasgenerator.

---

### Verbindungen des Kohlenstoffs mit Stickstoff.

Kohlenstoff u. Stickstoff. Kohlenstoff und Stickstoff vereinigen sich in mehreren Verhältnissen. Diese Verbindungen, von denen das Cyan $C_2N$ am wichtigsten ist, werden wir erst in der organischen Chemie besprechen.

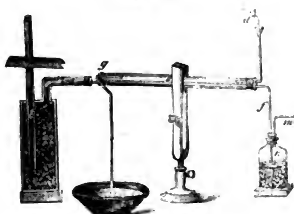
### Verbindung des Kohlenstoffs mit Schwefel.

Kohlenstoff u. Schwefel. Kohlenstoff und Schwefel bilden miteinander nur eine einzige Verbindung.

## Schwefelkohlenstoff. $CS_2$.

Eigenschaften. Der Schwefelkohlenstoff ist eine farblose, stark lichtbrechende, sehr bewegliche Flüssigkeit, von eigenthümlichem unangenehmem Geruch. Bei 0° besitzt er ein spec. Gewicht von 1,293 und bei 15° C. (= 12° R.) von 1,271. Er verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur, erzeugt dabei eine beträchtliche Kälte, wirkt eingeathmet betäubend und siedet bei + 48° C. (38,4° R.). In Wasser ist er in sehr geringer Menge löslich, mischt sich dagegen in jedem Verhältnisse mit Weingeist und Aether. Der Schwefelkohlenstoff ist sehr leicht entzündlich und verbrennt an der Luft mit blauer Flamme zu Kohlensäure und schwefliger Säure. Schwefel, Phosphor, Jod, Kautschuk, Guttapercha und andere Körper werden von ihm in grosser Menge aufgelöst.

Fig. 62.



Darstellung. Der Schwefelkohlenstoff bildet sich, wenn man Schwefeldämpfe über glühende Kohlen leitet. Zur Darstellung desselben füllt man einen mit Thon ausgekleideten gusseisernen Cylinder, Fig. 62, mit Holzkohlen, erhitzt in einem Ofen

zum Glühen und bringt von Zeit zu Zeit durch das Rohr b, welches bis nahe auf den Boden des Cylinders reicht, Schwefelstücke ein, worauf das Rohr mittelst eines Korks jedesmal verschlossen wird. Der rasch verdampfende Schwefel vereinigt sich mit der glühenden Kohle zu Schwefelkohlenstoff, der in Dampfform durch die Kühlröhre g o f in die mit Eisstücken zur Hälfte gefüllte Flasche n eintritt, sich dort verdichtet und unter dem geschmolzenen Eis ansammelt, während die nicht verdichtbaren Gase durch die Röhre m entweichen. Gewöhnlich enthält der so erhaltene rohe Schwefelkohlenstoff immer etwas überschüssigen Schwefel und ausserdem Schwefelwasserstoff gelöst. Um ihn hiervon zu befreien, wird er mit einer Natronlösung oder Chlorwasser übergossen und aus einer geräumigen Retorte mittelst Anwendung von Wasserdampf destillirt.

Sulfocarbonate.

Der Schwefelkohlenstoff besitzt die Eigenschaft mit den Einfach-Schwefelmetallen sich zu Salzen zu vereinigen. Da der Schwefelkohlenstoff ($CS_2$) genau der Formel der Kohlensäure ($CO_2$) entspricht und wie diese sich mit Metalloxyden ($MO$) zu kohlensauren Salzen ($MO,CO_2$) verbindet, mit den Einfach-Schwefelmetallen ($MS$) Salze ($MS,CS_2$) bildet, die den Formeln der kohlensauren Salze entsprechen, so hat man den Schwefelkohlenstoff auch Sulfokohlensäure und die betreffenden Salze Sulfocarbonate (sulfokohlensaure Salze) genannt.

Gewerbliche Anwendung.

Das Lösungsvermögen des Schwefelkohlenstoffs für viele Körper, welche in anderen Lösungsmitteln wenig oder nicht löslich sind, hat ihm eine ausgedehnte Anwendung verschafft. So dient er als Lösungsmittel für den Schwefel, zur Gewinnung desselben aus schwefelhaltigen Erden und bei der Zerlegung des Schiesspulvers; ferner zum Auflösen von Phosphor, Kautschuk und Guttapercha. In neuerer Zeit benutzt man ihn auch zum Ausziehen des Fettes aus den Knochen, zum Ausziehen der Oele aus ölhaltigen Samen oder Oelkuchen, zur Darstellung der sogenannten löslichen Gewürze, sowie zum Entfetten der Wolle. Er dient ferner zur Darstellung von Harzfirnissen, zum Vulcanisiren des Kautschuks und der Guttapercha, und endlich um Dampfmaschinen mit seinem Dampf in Bewegung zu setzen.

### Verbindungen des Kohlenstoffs mit Chlor.

Kohlenstoff und Chlor.

Chlor und Kohlenstoff vereinigen sich nicht direct mit einander, doch lassen sich mehrere Verbindungen dieser beiden Elemente darstellen, wenn man unter Mitwirkung von Licht oder Wärme Schwefelkohlenstoff oder Kohlenwasserstoffe mit Chlor behandelt. Folgende sind bis jetzt näher bekannt: Einfach-Chlorkohlenstoff, $CCl$; Anderthalbfach-Chlorkohlenstoff, $C_2Cl_3$ und Zweifach-Chlorkohlenstoff, $CCl_2$.

## Bor. Bo.

Vorkommen.

Das Bor findet sich in der Natur nur in Verbindung mit Sauerstoff als Borsäure, welche sowohl frei, als auch an Basen gebunden vorkommt.

Eigenschaften.

Man kennt das Bor in drei verschiedenen Zuständen (allotropische Modification).

Amorphes Bor.

Amorphes Bor. Im amorphen Zustande stellt das Bor ein feines, braunes, geruch- und geschmackloses Pulver dar, welches nur mit Hilfe einer starken electrischen Batterie geschmolzen werden kann und

beim Glühen im luftleeren Raume sich nicht verändert. Beim Erhitzen an der Luft entzündet es sich und verbrennt mit glänzendem Lichte.

Krystallisirtes Bor (Bordiamant). Gelbe oder röthliche Krystalle, die sich durch Glanz, starkes Lichtbrechungsvermögen und einer dem Diamant gleichkommenden Härte auszeichnen. Mit dem Pulver der Borkrystalle können Diamante geschliffen werden. Krystallisirtes Bor.

Graphitartiges Bor. Kleine, undurchsichtige, etwas röthlich gefärbte Blättchen, in Form und Glanz ähnlich dem Graphit. Graphitartiges Bor.

Das amorphe Bor wird dargestellt, indem man Borsäure mit Kalium oder Natrium zusammenschmilzt. Hierbei bildet sich Kali oder Natron, während Bor sich abscheidet, die dann durch Behandeln mit Wasser, in welchem die ersteren löslich sind, getrennt werden. Setzt man Borsäure und Aluminium in einem gut ziehenden Windofen heftiger Glühhitze aus, so entzieht das Aluminium der Borsäure ihren Sauerstoff und das hierdurch frei gewordene Bor scheidet sich in Krystallen ab. Das graphitartige Bor erhält man durch Erhitzen von Borfluorkalium mit Aluminium. Es bildet sich hierbei Fluorkalium, Fluoraluminium und Boraluminium, aus welchem kochende Salzsäure das Aluminium löst und Bor in Form von graphitähnlichen Blättchen zurücklässt. Darstellung.

### Verbindung des Bors mit Sauerstoff.

Man kennt nur eine einzige Verbindung des Bors mit Sauerstoff: die Borsäure. Bor und Sauerstoff.

## Borsäure. $BoO_3$.

Die Borsäure findet sich in der Natur theils im freien Zustande, theils an Basen gebunden. Die freie Borsäure findet sich in geringer Menge in vielen Quellen und im Meerwasser, vorzugsweise aber in den der Erde entströmenden Gasen und Dämpfen im Grossherzogthum Toskana. An Basen gebunden trifft man sie in verschiedenen Mineralien und bildet mit Natron ein unter dem Namen Borax allgemein bekanntes Salz. Vorkommen.

Die Borsäure krystallisirt in perlmutterglänzenden Schuppen, welche 43,6 Proc. Krystallwasser enthalten und der Formel $BoO_3,3HO$ entsprechen. In kaltem Wasser ist sie schwerlöslich, leichter in kochendem; ihre Lösung schmeckt schwach sauer, färbt Curcumapapier braun und röthet Lackmus. Sie löst sich auch in Weingeist, der angezündet alsdann mit schön grüner Flamme verbrennt. Eigenschaften.

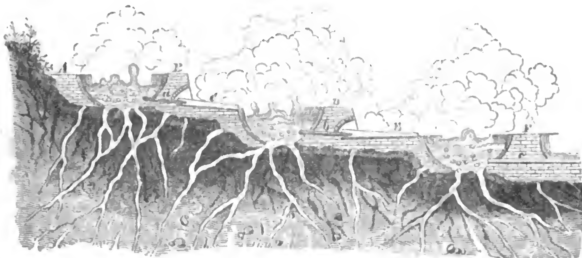
Beim Erwärmen schmilzt die krystallisirte Borsäure in ihrem Krystallwasser, verliert bei stärkerem Erhitzen alles Wasser, bläht sich dabei stark auf und hinterlässt wasserfreie Borsäure als eine zähflüssige Masse, die beim Erkalten zu einem durchsichtigen, farblosen Glase (glasige Borsäure) erstarrt. Die glasige Borsäure wird nach einiger Zeit undurchsichtig und bedeckt sich an der Luft, indem sie Wasser anzieht, mit einem weissen Pulver (Borsäurehydrat).

In der Glühhitze werden die stärksten flüchtigen Säuren aus ihren Verbindungen durch die Borsäure ausgetrieben, ein Verhalten, das sie ihrer grossen Feuerbeständigkeit im wasserfreien Zustande verdankt.

In den Maremmen im Toscanischen entweichen aus dem Innern der Erde Gas- und Dampfströme, Suffionen genannt. Diese enthalten Gewinnung im Grossen.

kleine Mengen von Borsäure, welche sich in den von den Dampfströmen erzeugten heissen Quellen und Sümpfen (Lagunen) auflöst. Durch Verdampfen der Lösung, wozu die heissen Gase und Dämpfe selbst dienen, erhält man die rohe Borsäure. Die Gewinnung der Borsäure geschieht im Toscanischen im Grossen auf folgende Weise. Man leitet dort die der Erde entströmenden Dämpfe in gemauerte Kessel AB, CD, EF, Fig. 63, die terassenförmig übereinander liegen und füllt die-

Fig. 63.



selben mit kaltem Wasser. Die Dämpfe kommen mit dem Wasser in Berührung, erhitzen es und setzen darin Borsäure ab. Nach 24 Stunden leitet man die Flüssigkeit in AB durch die Röhre a in den tiefer liegenden Kessel CD und füllt den ersten wieder mit Wasser, lässt im zweiten Kessel von Neuem Borsäure aufnehmen, leitet die Lösung durch b zur weiteren Sättigung in den Kessel EF und endlich nachdem sie mehrere solcher Kessel passirte in grössere Behälter. Nachdem sich die Borsäure haltige Lauge durch Absitzen des Schlammes geklärt hat, leitet man sie in Bleipfannen, woselbst sie durch heisse Gase erwärmt, eingedampft wird. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich die rohe Borsäure in Krystallen aus, die man durch Umkrystallisiren von den beigemengten Salzen reinigt. Die erhaltenen Krystalle lässt man in Körben abtropfen und in eigenen, ebenfalls von heissen Dämpfen erwärmten Kammern trocknen.

Darstellung im Kleinen. Im Kleinen stellt man die Borsäure aus dem Borax dar, indem man 1 Th. desselben in $2^1/_2$ Thln. Wasser löst und dann so lange Salzsäure zusetzt, bis die Flüssigkeit Lackmuspapier stark röthet. Beim Erkalten scheidet sich alsdann die Borsäure in Krystallen aus.

Borsaure Salze. Die Borsäure bildet mit Basen die borsauren Salze. Die meisten sind in Wasser nur schwer auflöslich. In der Hitze schmelzen sie zu farblosen, durchsichtigen, glasartigen Massen, und befördern die Schmelzung anderer Körper. Aus diesem Grunde benutzt man auch den Borax als Flussmittel.

Erkennung d. Borsäure. Erkannt wird die freie Borsäure und in ihren Verbindungen nach Zusatz von etwas concentrirter Schwefelsäure, daran, dass sie mit Weingeist vermischt, beim Entzünden desselben der Flamme eine grüne Färbung ertheilt.

Gewerbliche Anwendung. Die Borsäure dient zum Glasiren von Porcellan, zur Erzeugung von Schmelzfarben, zur Darstellung von Flintglas und künstlichen Edelsteinen, zur Erzeugung grüner Flammen und in der Photographie. In

wässeriger Lösung mit Schwefelsäure vermischt zum Tränken der Dochte für Stearinkerzen. Ausserdem wird die Borsäure zu der Fabrikation des Borax verwendet.

### Verbindung des Bors mit Stickstoff.

Borstickstoff, NBo. Weisses, beim Glühen an der Luft sich nicht veränderndes Pulver. Wasserdampf entwickelt aus ihm Ammoniak, unter Bildung von Borsäure. Der Borstickstoff bildet sich gemengt mit Borsäure, beim Verbrennen des Bors an der Luft. Bor und Stickstoff.

### Verbindung des Bors mit Schwefel.

Schwefelbor, $BoS_3$. Weisser amorpher Körper. Er bildet sich unter Feuererscheinung, wenn Bor in glühendem Zustande mit Schwefeldampf in Berührung kommt. Da in den Lagunen Schwefelwasserstoff vorkommt und Schwefelbor durch Wasserdampf in Borsäure und Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird, so erklärt man das Vorkommen der Borsäure dadurch, dass im Erdinnern ein Lager von Schwefelbor sei, das mit Meerwasser in Berührung kommt, die angeführte Zersetzung erleidet. Bor und Schwefel.

### Verbindung des Bors mit Chlor und Brom.

Chlorbor, $BoCl_3$. Farbloses Gas, von stechend saurem Geruch, durch Kälte zu einer Flüssigkeit verdichtbar. Von Wasser wird es leicht aufgenommen und in Borsäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Man erhält es beim Erhitzen von Bor in Chlorgas. Bor und Chlor.

Brombor, $BoBr_3$. Farblose Flüssigkeit, die man durch directe Vereinigung des Broms mit Bor erhält. Bor und Brom.

### Verbindung des Bors mit Fluor.

Fluorbor, $BoFl_3$. Farbloses Gas, von erstickendem Geruch und starksaurem Geschmack. An der Luft zieht es sehr begierig Wasser an und verbreitet desshalb weisse Nebel. Von Wasser wird das Fluorborgas in reichlicher Menge aufgelöst. Wird die Lösung mit Wasser verdünnt, so zersetzt sie sich in Borsäure und eine eigenthümliche Säure: die Borfluorwasserstoffsäure ($BoFl_3$,HFl). Man erhält das Fluorbor durch Erhitzen eines Gemenges von Flussspath und geschmolzener Borsäure bis zum Weissglühen. Bor und Fluor.

## Kiesel (Silicium). Si.

Der Kiesel oder das Silicium findet sich in der Natur ausserordentlich verbreitet, aber nur mit Sauerstoff verbunden als Kieselsäure (Kieselerde) und bildet in diesem Zustande einen der gewöhnlichsten Bestandtheile unserer festen Erdrinde. Vorkommen.

Auch den Kiesel kennt man in zwei verschiedenen Zuständen und zwar: amorph und krystallisirt. Eigenschaften.

Amorpher Kiesel. Braunes Pulver. Im Sauerstoffgase erhitzt verbrennt es zu Kieselsäure, bleibt aber in verschlossenen Gefässen, selbst in der Rothglühhitze unverändert. Der Kiesel kann nur mit Amorpher Kiesel.

Hilfe einer starken electrischen Batterie geschmolzen werden und ritzt dann in diesem Zustande Glas.

Krystallisirter Kiesel.

Krystallisirter Kiesel. Undurchsichtige, metallglänzende, graphitähnliche, sehr harte, das Glas ritzende Krystallblätter, die selbst beim Erhitzen im Sauerstoffgase keine Veränderung erleiden.

Darstellung.

Im unreinen Zustande erhält man den Kiesel durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure mit Kalium. Rein erhält man ihn durch Zusammenschmelzen von Kieselfluorkalium mit Kalium ($KFl + SiFl_2 + 2K = 3KFl + Si$). Durch Behandeln mit Wasser bleibt der Kiesel zurück, während das gebildete Fluorkalium sich auflöst. Der krystallisirte Kiesel wird am einfachsten erhalten durch Schmelzen von Aluminium mit Wasserglas und Kryolith *) in einem hessischen Tiegel. Durch Behandlung der geschmolzenen Masse mit Salzsäure wird das Aluminium, durch Flusssäure die gebildete Kieselsäure gelöst und die Krystalle des Kiesels bleiben zurück.

## Verbindungen des Kiesels mit Sauerstoff.

Kiesel und Sauerstoff.

Der Kiesel bildet mit Sauerstoff zwei Verbindungen: das Siliciumoxyd SiO und die Kieselsäure $SiO_2$ **).

Siliciumoxyd.

Siliciumoxyd, SiO. Das Siliciumoxyd ist bis jetzt nur als Hydrat bekannt und entspricht der Formel SiO,HO. Es stellt ein schneeweisses Pulver dar, oxydirt sich leicht höher und ist desshalb ein sehr starkes Reductionsmittel. Wasser, besonders aber die Lösungen von Kali oder Ammoniak verwandeln es unter lebhafter Wasserstoffentwickelung in Kieselsäure. Beim Erhitzen im Sauerstoffgas verbrennt es mit glänzendem Licht.

Man erhält Siliciumoxydhydrat durch Zersetzung des Einfach-Chlorkiesels mit Wasser.

## Kieselsäure. $SiO_2$.

Vorkommen.

Die Kieselsäure, auch Kieselerde genannt, kommt in der Natur in grosser Menge vor. In freiem Zustande bildet sie den Bergkrystall, Quarz und die vielen Abarten desselben; in Verbindung mit verschiedenen Basen (Thonerde, Kalk, Kali, Natron, Eisenoxyd) bildet sie eine grosse Anzahl von Mineralien; ferner bestehen fast alle Gebirgsarten, in denen der Kalk nicht den Hauptbestandtheil ausmacht, zum grössten Theile aus Kieselsäure und findet sich ausserdem als ein nie fehlender Bestandtheil der Quell-Flusswässer. Die Kieselsäure findet sich reichlich im Pflanzenreich, so im spanischen Rohr, im Bambus, besonders in den Halmen der Gräser (Getreidestroh) und im Schachtelhalme. Auch bildet die Kieselsäure im Thierreich einen wesentlichen Bestandtheil mancher Infusorien, welche sie zur Bildung ihrer Panzer verwenden (Polirschiefer, Tripel, Kieselguhr oder Infusorienerde). Ausserdem findet man sie in den Federn der Vögel, in den Haaren der Thiere und des Menschen, sowie im Blute der Thiere.

Krystallisirte Kieselsäure.

Krystallisirte Kieselsäure. Der Bergkrystall stellt vollkommen reine, farblose und durchsichtige, krystallisirte Kieselsäure dar, ist

---

*) Kryolith ist ein aus Fluoraluminium und Fluornatrium bestehendes Mineral.

**) Wird die Formel der Kieselsäure $SiO_3$ gesetzt, so ist das Aequivalent des Kiesels Si = 21,3.

sehr hart und ritzt das Glas. Spec. Gewicht 2,6. Er ist nur in der Flamme des Knallgasgebläses schmelzbar. In Wasser und in allen Säuren, mit Ausnahme der Fluorwasserstoffsäure ist er unlöslich. Mit Kali oder Natron verbindet er sich beim Zusammenschmelzen zu einem in Wasser löslichen Salz.

Amorphe Kieselsäure. Amorphe Kieselsäure. Im amorphen Zustande bildet die Kieselsäure ein weisses, mehlartiges, sehr lockeres Pulver, von 2,2 spec. Gewicht. In Kali- oder kohlensaurer Kalilösung löst sie sich beim Kochen auf und unterscheidet sich dadurch von der krystallisirten Säure.

Die amorphe Kieselsäure findet sich in der Natur im Opal und Hyalith; gemengt mit krystallinischer Kieselsäure im Feuerstein, Chalcedon und Carneol; krystallisirt und amorph in wechselnden Schichten im Achat.

Kieselsäurehydrat. Aus ihren Verbindungen abgeschieden bildet sie eine dicke, gallertartige Masse, Kieselsäurehydrat. In diesem Zustande ist sie in Wasser löslich, daher ihr Vorkommen in Quell-, Fluss- und Mineralwassern.

Darstellung. Man erhält die amorphe Kieselsäure auf chemischem Wege durch Zusammenschmelzen von 1 Th. fein gepulvertem Quarz mit 4 Theilen kohlensaurem Kali oder Natron, behandelt die zu einem farblosen Glase erkaltete Masse mit Wasser, versetzt die Lösung mit einem Ueberschusse von Salzsäure, dampft zur Trockene ab und behandelt den Rückstand wiederholt mit kochendem Wasser. Die Kieselsäure bleibt hierbei in Form einer Gallerte zurück und stellt beim Austrocknen die amorphe Kieselsäure dar.

Kieselsaure Salze (Silicate). Die Kieselsäure ist eine sehr schwache Säure, treibt aber in der Glühhitze ihrer Feuerbeständigkeit wegen fast alle Säuren aus ihren Verbindungen aus und bildet mit den Basen die kieselsauren Salze (Silicate). Die meisten dieser Salze sind in Wasser unlöslich. Beim Erhitzen schmelzen sie; einige aber bedürfen hierzu einer sehr hohen Temperatur. Einige kieselsaure Salze werden durch Säuren unter Abscheidung gallertartiger Kieselsäure zersetzt, während viele selbst beim Kochen mit Säuren keine Veränderung erleiden. Um diese zu zersetzen, werden sie mit kohlensauren Alkalien (kohlensaures Natron) zum Schmelzen erhitzt. Man nennt die Zerlegung kieselsaurer Verbindungen durch Säuren oder Alkalien, wobei die Kieselsäure entweder abgeschieden wird oder mit den Alkalien lösliche Verbindungen bildet: das Aufschliessen.

Erkennung der Kieselsäure. Erkennen lässt sich die Kieselsäure im freien Zustande an den angeführten Eigenschaften; in ihren Verbindungen wird sie erkannt, dass sie mit nicht zu viel kohlensaurem Natron auf dem Platindraht zusammengeschmolzen, eine, auch beim Erkalten klar bleibende Perle liefert, und mit Phosphorsalz zusammengeschmolzen in der klaren Farbe eine durchscheinende Masse, sogenanntes Kieselskelett zurücklässt.

Gewerbliche Anwendung. Als Bergkrystall wird die Kieselsäure verwendet zu Schmucksteinen (Schaumburger Diamanten) zu Brillengläsern und Zapfenlagern für stählerne Axen. In der neuesten Zeit verarbeitet man zu Schmucksachen einen in Paris künstlich erzeugten Edelstein unter dem Namen Rubasse, der wahrscheinlich nichts anderes ist, als ein mit Karmin durch die Risse getränkter Bergkrystall. Als Quarz dient sie zur Darstellung von Schmelz oder Email, zur Fabrikation von Glas, Smalte, Porzellan, Steingut und Thonwaaren, zu Glasuren, zur Bildung des

Mörtels und zum Schmelzen von Metallen. Amethyst, Carneol, Opal u. s. w. werden als Schmucksteine verwendet; Achat und Chalcedon geben harte Reibschalen. Der Kieselschiefer dient als Probirstein; Tripel zum Schleifen und Putzen. Ein im Handel unter dem Namen „Berliner Putzkalk" vorkommendes Putzpulver besteht aus einem Gemenge von Kieselsäure und Thonerde, etwas Kalk und Eisenoxyd. Der Sandstein wird als ausgezeichnetes Baumaterial und zu Mühlsteine benutzt; Sand zum Filtriren von Wasser und der Schachtelhalm wegen seines grossen Kieselsäuregehalts als Schleifmittel der Tischler u. s. w.

## Verbindung des Kiesels mit Wasserstoff.

Kiesel und Wasserstoff.

Mit Wasserstoff vereinigt sich der Kiesel zu einem farblosen, an der Luft selbst entzündlichen Gas, dessen Eigenschaften nur wenig bekannt sind.

## Verbindungen des Kiesels mit Chlor.

Kiesel und Chlor.

Mit dem Chlor bildet der Kiesel zwei Verbindungen.

Einfach-Chlorkiesel, SiCl. Diese Verbindung konnte bis jetzt noch nicht isolirt dargestellt werden. Man kennt sie blos in Verbindung mit Chlorwasserstoff (3SiCl,4HCl) als eine farblose, rauchende Flüssigkeit. Mit Wasser zerfällt sie in Siliciumoxydhydrat und Chlorwasserstoffsäure.

Der Einfach-Chlorkiesel in Verbindung mit Chlorwasserstoff bildet sich, wenn man Chlorwasserstoffgas über nicht ganz zum Glühen erhitzten Kiesel leitet.

Zweifach-Chlorkiesel, $SiCl_2$. Farblose, sehr bewegliche, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit. Mit Wasser zersetzt sie sich in Kieselsäure und Chlorwasserstoffsäure.

Der Chlorkiesel bildet sich beim Erhitzen von Kiesel in Chlorgas. Man erhält ihn sehr leicht, wenn man trockenes Chlorgas über ein glühendes Gemenge von Kieselsäure und Kohle leitet.

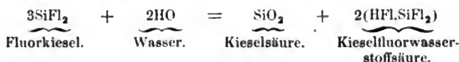
## Verbindungen des Kiesels mit Fluor.

Kiesel und Fluor.

Fluorkiesel, $SiFl_2$. Farbloses, an der Luft stark rauchendes Gas, von erstickendem, saurem Geruch und Geschmack. Man erhält es durch Erhitzen eines Gemenges von Flussspath und Quarzsand mit concentrirter Schwefelsäure ($SiO_2 + 2CaFl + 2SO_3 = 2(CaO,SO_3) + SiFl_2$). Das Gas muss über Quecksilber aufgefangen werden.

Durch Wasser erleidet das Fluorkieselgas eine Zersetzung; es scheidet sich nämlich gallertartige Kieselsäure aus, und in der Flüssigkeit bleibt eine eigenthümliche Säure gelöst: die Kieselfluorwasserstoffsäure.

Die Zersetzung wird folgende Gleichung versinnlichen:



$$\underbrace{3SiFl_2}_{\text{Fluorkiesel.}} + \underbrace{2HO}_{\text{Wasser.}} = \underbrace{SiO_2}_{\text{Kieselsäure.}} + \underbrace{2(HFl.SiFl_2)}_{\text{Kieselfluorwasserstoffsäure.}}$$

Kieselfluorwasserstoffs.

Kieselfluorwasserstoffsäure: $HFl,SiFl_2$. Die Kieselfluorwasserstoffsäure ist eine sehr saure Flüssigkeit, welche beim Erhitzen

in einem Glas sich verflüchtigt, dabei aber die Wand des Gefässes angreift, indem dieselbe Kieselsäure aus dem Glase aufnimmt und Fluorkieselgas bildet.

Man erhält die Kieselfluorwasserstoffsäure durch Einleiten von Fluorkieselgas in Wasser und trennt durch Filtriren die ausgeschiedene Kieselsäure von der in Wasser gelösten Kieselfluorwasserstoffsäure. Da aber bei der Zersetzung des Gases die ausgeschiedene Kieselsäure die Gasleitungsröhre verstopfen und dadurch leicht eine gefährliche Zertrümmerung des Apparats veranlassen könnte, so lässt man das Gas, um dies zu verhindern, vorher durch eine Schicht Quecksilber streichen.

Gewerbliche Anwendung.

Die Kieselfluorwasserstoffsäure verwendet man mit Vortheil in der Färberei und Zeugdruckerei als Ersatzmittel der Weinsäure und beim Weisssieden der Stecknadeln.

Kieselfluormetalle.

Die wässerige Kieselfluorwasserstoffsäure vereinigt sich mit Basen zu Kieselfluormetallen, indem der Wasserstoff der Säure durch das Metall der Base ersetzt wird. Es bildet sich Wasser und ein Kieselfluormetall.

Wegen der Unlöslichkeit einiger Kieselfluormetalle benutzt man die Kieselfluorwasserstoffsäure zur Abscheidung des Kalis (Kieselfluorkalium) behufs der Darstellung mancher Säuren (siehe Darstellung der Chlorsäure) aus Kalisalzen, sowie auch zur Trennung des Baryts vom Strontian.

---

Zweiter Theil.

# M e t a l l e.

## Allgemeine Eigenschaften der Metalle.

Die zweite grosse Gruppe der einfachen Stoffe oder Elemente umfasst die Metalle. Von den Metalloiden unterscheiden sich die Metalle, wie schon früher erwähnt wurde, durch ihre Undurchsichtigkeit, ihren eigenthümlichen Glanz (Metallglanz) und die Fähigkeit Wärme und Electricität gut zu leiten. In chemischer Beziehung unterscheiden sie sich von den Metalloiden dadurch, dass sie mit dem Sauerstoff vorzugsweise basische Oxyde oder Basen bilden, obwohl von ihnen auch indifferente Oxyde und Säuren bekannt sind. Metalle.

## Physikalische Eigenschaften der Metalle.

Undurchsichtigkeit. Die Metalle sind undurchsichtig, und lassen selbst in dünnen Blättchen kein Licht hindurch. Eine Ausnahme hiervon macht das in dünne Blättchen ausgeschlagene Gold (Blattgold), welches in dieser Gestalt das Licht mit grüner Farbe durchlässt. Undurchsichtigkeit.

Metallglanz. In zusammenhängenden Massen zeigen die Metalle einen eigenthümlichen Glanz. Im Zustande feiner Vertheilung aber besitzen sie diesen Glanz nicht; er kommt aber mit einem Polirstahl oder mit sonst einem harten Körper gerieben, wieder zum Vorschein. Metallglanz.

Farbe. Die Farbe der meisten Metalle ist grauweiss, im pulverförmigen Zustande grau. Nur einige Metalle besitzen eine andere Farbe, so das Kupfer und das Gold, von denen das erstere roth, das letztere gelb gefärbt ist. Farbe.

Aggregatzustand. Alle Metalle sind bei gewöhnlicher Temperatur mit Ausnahme des Quecksilbers feste Körper. Aggregatzustand.

Specifisches Gewicht. Das spec. Gewicht der Metalle schwankt zwischen 0,59 und 23; das leichteste ist das Lithium, das schwerste das Iridium. Spec. Gew.

Krystallisation der Metalle. Alle Metalle besitzen die Fähigkeit zu krystallisiren, und es zeigen namentlich die in der Natur gediegen vorkommenden Metalle wie Gold, Silber, Kupfer sehr ausgebildete Krystalle. Fast alle Metalle besitzen, wenn sie nach dem Schmelzen langsam erkalten, eine krystallinische Structur. Bei einigen zeigt sich dieselbe auf dem Bruche mehr oder weniger deutlich, bei anderen ist sie auf ihrer Oberfläche zu erkennen, oder kommt beim Aetzen mit Säuren zum Vorschein. Meistens krystallisiren sie in Octaëdern oder Würfeln, einige auch in Rhomboëdern. Krystallisation d. Metalle.

Dehnbarkeit.

**Dehnbarkeit.** Die Metalle zeigen unter dem Hammer ein verschiedenes Verhalten. Einige sind so geschmeidig, dass sie sich zu Blättchen ausschlagen lassen, während dagegen andere so spröde (brüchig) sind, dass sie in Stücke zerspringen oder gepulvert werden können. Man nennt die ersteren dehnbare oder hämmerbare, die anderen spröde Metalle.

Die dehnbaren Metalle werden durch mechanische Vorrichtungen zu Platten oder Bleche ausgeschlagen und ausgewalzt, oder aber in Drähte ausgezogen, in welchen Formen sie in den Gewerben die mannigfaltigste Anwendung finden.

Festigkeit.

**Festigkeit.** Die Festigkeit der Metalle, d. h. die Eigenschaft derselben einer starken Belastung Widerstand zu leisten, ohne zu zerreissen, ist sehr verschieden. Im Allgemeinen kann man annehmen, dass je reiner die Metalle sind, desto grösser auch ihre Festigkeit. So zerreisst ein Bleidraht von zwei Millimeter Dicke schon bei einer Belastung von 12 Kilogrammen, während ein entsprechender Kupferdraht bei 137 und ein Eisendraht erst bei 250 Kilogrammen Belastung zerreisst.

Schmelzbarkeit.

**Schmelzbarkeit.** Alle Metalle sind schmelzbar, ihr Schmelzpunkt ist aber sehr verschieden. So schmilzt z. B. das Quecksilber, welches bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist und bei — 40° C. (=32° R.) fest wird, schon bei einer Temperatur von — 39°C. (= 31,2° R.); Zinn dagegen schmilzt bei + 228° C. (= 182,4° R.), Blei bei + 325° C. (= 260° R.), Zink bei + 500° C. (= 400° R.), Silber bei + 1000° C. (= 800° R.), Gold bei + 1200° C. (= 960° R.), und Platin erst in der höchsten Hitze, die wir hervorzubringen im Stande sind, nämlich durch die Hitze der Knallgasflamme.

Flüchtige Metalle.

Bei hinreichend hoher Temperatur lassen sich auch einige Metalle verflüchtigen, wie das Quecksilber, das Zink u. s. w. Solche Metalle nennt man flüchtig oder destillirbar.

Wärme- und Electricitätsleiter.

**Leitungsfähigkeit für Wärme und Electricität.** Alle Metalle leiten die Wärme und Electricität, jedoch in sehr ungleichem Grade. So ist z. B. das Silber ein besserer Leiter für Wärme und Electricität als das Kupfer, dieses ein besserer als Gold u. s. w.

## Chemische Eigenschaften der Metalle.

Chemische Eigenschaften der Metalle.

Die Metalle verbinden sich mit allen Metalloiden. Mit Sauerstoff, Schwefel und Chlor gehen alle Metalle Verbindungen ein; wenige derselben mit Wasserstoff und Stickstoff. Auch mit Brom, Jod und Fluor, mit Selen und Tellur, mit Phosphor und Arsen, mit Kohlenstoff, Bor und Kiesel kommen Verbindungen vor.

Verhalten zu Sauerstoff.

Die Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff nennt man im Allgemeinen Metalloxyde. Sie können sich bilden: durch die Einwirkung des Sauerstoffs auf die Metalle bei gewöhnlicher Temperatur (Kalium, Natrium); durch Glühen oder Schmelzen der Metalle an der Luft oder im Sauerstoffgase (Eisen, Zink, Blei); durch die Fähigkeit einiger Metalle das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zu zersetzen, (s. Darstellung des Wasserstoffgases aus Wasser mittelst Natrium) oder bei höherer Temperatur (s. Wasserstoffgas aus Wasserdampf und glühendem Eisen); ferner durch Wasserzersetzung beim Zusammenbringen der Metalle mit verdünnten Säuren (s. Wasserstoffgas durch Auflösen von Zink oder Eisen in verdünnter Schwefelsäure); beim Auflösen der Metalle in Säuren, wobei ein Theil der Säure den Sauerstoff liefert, der

unzersetzte Antheil Säure sich aber mit dem entstandenen Oxyde verbindet (s. Darstellung des Stickstoffoxyds durch Auflösen von Kupfer in Salpetersäure) und endlich, wenn die Metalle längere Zeit dem Einflusse feuchter atmosphärischer Luft ausgesetzt sind (Rosten des Eisens).

Die letztere Bildungsweise der Metalloxyde ist in gewerblicher Beziehung sehr wichtig, indem viele Metalle sich mit trockenem Sauerstoffgas nicht verbinden, an feuchter Luft aber sich oxydiren. Blankes Eisen bleibt in trockenem Sauerstoffgas unverändert, während es an feuchter Luft sich mit Rost bedeckt. Eisenblech oder eine Eisenstange werden an feuchter Luft durch den Rost vollständig zerstört, dagegen überziehen sich Zink-, Kupfer-, Bleibleche nur mit einer dünnen Oxydschicht. Verhalten an feuchter Luft.

Der Eisenrost, eine Verbindung von Eisenoxyd mit Wasser (Eisenoxydhydrat) ist eine lockere, poröse Masse, die als solche den Luftzutritt ungehindert gestattet, während das Zink, Kupfer, Blei sich rasch oxydiren, mit einem Häutchen überziehen, das gleich einem Firnissüberzug die weitere Einwirkung des Sauerstoffs verhindert. Man verwendet desshalb Zink, Kupfer und Blei zu Bedachungen und überzieht das Eisen mit einer dünnen Schicht von Zink, um Eisen vor Rost und dadurch vor Zerstörung zu schützen. Ein auf solche Weise mit Zink überzogenes Eisen, das in den Gewerben häufige Anwendung findet, nennt man galvanisirtes Eisen.

## Verbindungen der Metalle mit Metalloiden.

# Metalloxyde.

Die Metalloxyde sind feste, in Wasser meist unlösliche Körper, gewöhnlich weiss oder gefärbt und von erdigem Ansehen. In Beziehung ihres chemischen Characters werden sie in folgende Gruppen eingetheilt: Metalloxyde.

Basische Oxyde: Sie verbinden sich leicht mit den Säuren und bilden damit die Salze. Hierher gehören die Oxyde des Kaliums, Natriums, Bleies u. s. w. Basen.

Saure Oxyde: Diese bilden mit starken Basen Salze und vereinigen sich nicht oder nur in seltenen Fällen mit Säuren. Dieser Gruppe gehören an: die Säuren des Chroms, Mangans, Zinns, Antimons u. s. w. Säuren.

Unbestimmte Oxyde. Solche verhalten sich gegen starke Säuren wie eine Base und gegen starke Basen wie eine Säure. Die Alaunerde, auch Thonerde genannt, ist ein dieser Gruppe zugehöriger Körper. Unbestimmte Oxyde.

Indifferente Oxyde. Diese vereinigen sich weder mit Säuren noch mit Basen. Durch die Einwirkung der Säuren werden sie gewöhnlich in basische Oxyde verwandelt, indem sie einen Theil ihres Sauerstoffs verlieren, und werden häufig auch durch Basen auf ähnliche Weise zersetzt. Hierher gehören die Superoxyde des Bariums, Mangans u. s. w. Indifferente Oxyde.

Salzartige Oxyde. Es sind dies Verbindungen zweier Oxyde eines und desselben Metalls. In diesen Verbindungen spielt alsdann das eine die Rolle der Base, das andere die der Säure. Derartige Verbindungen sind: Manganoxydoxydul, Eisenoxydoxydul, Chromoxyd- Salzartige Oxyde.

oxydul u. s. w. Hierher gehören auch die Verbindungen der Metalloxyde mit Wasser, die Metalloxydhydrate.

Reduction. Alle Metalloxyde können wieder in Metalle zurückgeführt werden, indem man ihnen den Sauerstoff entzieht. Man nennt dies Reduction, ein Ausdruck, der auch bei der Wiederherstellung der Metalle aus anderen Verbindungen, wie z B. aus Schwefel- und Chlormetallen Anwendung findet.

Die Entziehung des Sauerstoffs und die Wiederherstellung der Metalle kann erfolgen: durch Erhitzen der Metalloxyde z. B. bei den Oxyden des Goldes, Silbers, Platins und Quecksilbers; ferner wenn man Wasserstoffgas über glühende Metalloxyde leitet, z. B. über Eisenoxyd, Kupferoxyd, unter Bildung von Wasser; ferner beim Glühen der Metalloxyde mit Kohle, wobei Kohlenoxydgas oder Kohlensäure entweicht; oder durch leicht oxydirbare Metalle z. B. Fällung metallischen Kupfers aus Kupferlösungen durch Eisen, des Silbers durch Kupfer, des Bleis durch Zink u. s. w.

Die Reduction der Metalloxyde erfolgt auch durch die Einwirkung des electrischen Stromes und die Einwirkung gewisser organischer Substanzen auf die Auflösungen der Metalloxyde. Auf der ersteren Reductionsart beruht die Galvanoplastik, die galvanische Vergoldung, Versilberung u. s. w. auf letzterer die Versilberung von Glas, behufs der Darstellung von Spiegeln.

Wasserstoffmetalle. W a s s e r s t o f f m e t a l l e. Von allen Metallen kennen wir nur das Antimon, von dem eine, dem Arsenwasserstoff entsprechende Wasserstoffverbindung bekannt ist.

Stickstoffmetalle. S t i c k s t o f f m e t a l l e. Die Verbindungen der Metalle mit Stickstoff sind erst in neuerer Zeit bekannt geworden und sind meist sehr leicht zerleglich. Sie entstehen durch Einwirkung von Ammoniak auf Metalloxyde unter Bildung von Wasser und Stickstoffmetall.

Schwefelmetalle. S c h w e f e l m e t a l l e. Alle Metalle lassen sich mit Schwefel verbinden. Die Vereinigung geschieht entweder durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Metallen oder wenn man Schwefeldampf über glühende Metalle leitet. Schwefelmetalle entstehen auch durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Metalloxyde unter Bildung von Wasser; ferner durch Erhitzen von Metalloxyden mit Schwefel, wobei schweflige Säure entweicht, und durch Glühen schwefelsaurer Salze mit Kohle unter Bildung von Kohlenoxydgas.

Der Schwefel verbindet sich mit Metallen nicht selten in mehreren Verhältnissen. Metalle, die mit Sauerstoff basische Oxyde geben, bilden mit Schwefel ebenfalls basische Schwefelverbindungen (Sulfobasen) und solche, die mit Sauerstoff saure Oxyde bilden, geben auch mit Schwefel saure Schwefelverbindungen (Sulfosäuren). Sie vereinigen sich mit einander, wie die sauren und basischen Oxyde sich zu Salzen verbinden, zu wahrhaft salzartigen Verbindungen, den sogenannten Schwefelsalzen (Sufosalze).

So wie den Metalloxyden der Sauerstoff, so kann auch den Schwefelmetallen der Schwefel entzogen und sie wieder in Metalle zurückgeführt werden. Einige Schwefelmetalle werden schon durch Glühen reducirt, die meisten aber werden durch Glühen an der Luft, indem schweflige Säure entweicht, in Metalloxyde, die man dann durch ein passendes Mittel reducirt, häufig auch in schwefelsaure Salze verwandelt. Man nennt dies das Abschwefeln oder Rösten. Zuweilen werden die Schwefelmetalle durch Metalle reducirt, die wie z. B. das Eisen eine grosse Verwandtschaft zum Schwefel besitzen. Auf dieser Reductions-

methode beruht die Darstellung des Quecksilbers aus Zinnober. Durch Kohle werden die Schwefelmetalle nicht reducirt.

Selen- und Tellurmetalle. Die Selenmetalle zeigen im Allgemeinen die grösste Aehnlichkeit mit den Schwefelmetallen und können wie diese erhalten werden. Selen- und Tellurmetalle.

Die Tellurmetalle stimmen mit den Selenmetallen überein, man kennt sie aber noch sehr unvollständig.

Chlormetalle. Das Chlor verwandelt die meisten Metalle sehr leicht und nicht selten unter Feuererscheinung in Chlormetalle. Sie bilden sich auch, wenn man Chlorgas über glühende Metalloxyde leitet, ferner beim Auflösen der Metalle in Chlorwasserstoffsäure oder Königswasser, und durch Behandlung der Metalloxyde mit flüssiger oder gasförmiger Chlorwasserstoffsäure. (Ueber das Verhalten der Chlorwasserstoffsäure zu Metallen und Metalloxyden ist das Nähere bereits Seite 67 mitgetheilt). Chlormetalle.

Von den Chlormetallen sind es nur wenige, welche durch Hitze in Metall und Chlorgas zersetzt werden, dagegen werden viele in der Wärme durch Wasserstoffgas unter Bildung von Chlorwasserstoff, so wie auch durch andere Metalle reducirt.

Brom-, Jod- und Fluormetalle. Die Brom-, Jod- und die meisten Fluormetalle ahmen ganz die Chlorverbindungen nach; sie werden auf ähnliche Weise dargestellt und verhalten sich wie die ihnen entsprechenden Chlormetalle. Brom-, Jod- und Fluormetalle.

Phosphor- und Arsenmetalle. Der Phosphor verbindet sich in hoher Temperatur mit Metallen. Phosphormetalle bilden sich auch durch Glühen von phosphorsauren Salzen mit Kohle oder dadurch, dass Metalloxyde mit Phosphorwasserstoffgas in Berührung gebracht werden; jedoch sind diese Verbindungen noch wenig gekannt. Einige derselben finden sich in gewissen Meteorsteinen (Phosphoreisen, Phosphornickel). Phosphor- und Arsenmetalle.

Die Arsenmetalle bilden sich wie die Phosphormetalle und zeigen mit diesen überhaupt eine grosse Aehnlichkeit.

Kohlenstoff-, Bor- und Kieselmetalle. Die wichtigsten Kohlenstoffverbindungen der Metalle sind: Roheisen und Stahl. Bor- und Kieselmetalle sind sehr wenig bekannt. Kohlenstoff- Bor- und Kieselmetalle.

## Verbindungen der Metalle mit Metallen.

Die meisten Metalle verbinden sich unter einander. Man nennt diese Verbindungen Legirungen, die Verbindungen der Metalle mit Quecksilber, Amalgame. Legirungen und Amalgame.

Von den Metallen, welche in den Gewerben Anwendung finden, wird Eisen und Platin nur in reinem, nie in legirtem Zustande verwendet, während Antimon, Nickel und Wismuth stets legirt verarbeitet werden. Dagegen werden bald rein, bald in Legirungen benutzt, folgende: Aluminium, Blei, Gold, Kupfer, Quecksilber, Silber, Zink und Zinn.

Die Legirungen besitzen ein metallisches Aussehen und die mittleren physikalischen Eigenschaften der darin enthaltenen Metalle. Sie bilden gleichsam neue Metalle, deren Eigenschaften die Legirungen in vielen Fällen für gewerbliche Zwecke geeigneter machen, als es die einzelnen Metalle für sich wären.

Die Farbe der Legirungen ist abhängig von der Farbe der einzelnen Metalle und dem Verhältniss, in dem sie in der Legirung enthalten sind. So sind z. B. die Legirungen aus 70 Theilen Kupfer und 30 Th.

Zink (Messing), aus 95 Thln. Kupfer und 5 Thln. Zinn (Bronze), wegen der grösseren Menge gefärbten Metalls, das sie enthalten, gelb bis rothgelb gefärbt, während andere Legirungen wie z. B. aus Silber und Kupfer (Silbermünzen), aus Zinn und Kupfer (Spiegelmetall), in welchen die Menge der weissen Metalle überwiegend ist, eine weisse Farbe zeigen.

Ihre Härte ist meist grösser als die der einzelnen Metalle. So wird durch das Legiren des Kupfers mit Zink die Härte des ersteren vermehrt und die Legirung findet in den Gewerben wegen seiner Härte und seiner schönen gelben Farbe vielfache Anwendung, wozu das Kupfer für sich nicht tauglich wäre. Eine gewisse Menge Zinn ertheilt dem weichen Kupfer eine gewisse Härte und Festigkeit (Kanonenmetall), eine grössere Menge Zinn macht es noch härter und spröder, dagegen sehr klingend (Glockenmetall). Die Legirung von Antimon und Blei verbindet die nöthige Härte mit leichter Schmelzbarkeit, ist nicht zu spröde und eignet sich desshalb ganz vorzüglich zur Fertigung von Buchdruckerlettern, während z. B. die Legirungen von Blei und Zinn als zu weich, Zink, Antimon und Wismuth als zu spröde, Eisen und Kupfer als zu schwer schmelzbar sich hierzu nicht eignen würden.

Was den Schmelzpunkt der Legirungen betrifft, so findet man häufig, dass derselbe niedriger ist als der Schmelzpunkt des am leichtesten schmelzenden in der Legirung enthaltenen Metalls. So schmilzt z. B. eine Legirung von 5 Th. Blei, 3 Th. Zinn und 8 Th. Wismuth schon in kochendem Wasser. Wegen ihrer Leichtflüssigkeit werden sie auch häufig zum Löthen angewendet und heissen dann Lothe.

Das spec. Gewicht der Legirungen ist entweder grösser oder geringer als das mittlere spec. Gewicht der angewandten Metalle. Bei der Vereinigung der Metalle durch Zusammenschmelzen findet nämlich entweder eine Verdichtung oder eine Ausdehnung statt, so dass also das spec. Gewicht der Legirung grösser oder geringer ausfallen muss, als man den spec. Gewichten der einzelnen Metalle nach erwarten sollte. So z. B. verdichten sich Kupfer und Zink, dagegen werden Kupfer und Blei ausgedehnt; es wird daher im ersten Falle das spec. Gewicht grösser, im letzteren kleiner sein als es der Rechnung nach sein sollte.

Wir werden bei Betrachtung der einzelnen Metalle auf die verschiedenen Legirungen zurückkommen und dort ihre Eigenschaften, Darstellung und Verwendung näher kennen lernen.

## Verbindungen der Metalloxyde mit Säuren.

# Salze.

Salze.

Jede Verbindung, welche aus der Vereinigung einer Säure mit einer Base hervorgeht, nennt man ein Salz.

Sauerstoffsalze.

**Sauerstoffsalze.** Aus der Vereinigung der basischen Metalloxyde mit den verschiedenen Sauerstoffsäuren entstehen die Sauerstoffsalze.

Neutrale, saure u. basische Salze.

Man unterscheidet bei den Sauerstoffsalzen neutrale, saure und basische Salze. Zur Unterscheidung dieser bedient man sich gewöhnlich gewisser Pflanzenfarbstoffe, unter denen der wichtigste, der Lackmus ist. Die blaue Lackmustinctur oder mit dieser gefärbte Papierstreifen

(Lackmuspapier) besitzen die Eigenschaft durch Säuren roth (saure Reaction) und im gerötheten Zustande durch Basen wieder blau (basische Reaction) gefärbt zu werden, während die Verbindungen, in welchen die sauren Eigenschaften der Säure und die basischen Eigenschaften der Base völlig aufgehoben (neutralisirt) sind, diese Pflanzenfarben nicht verändern (neutrale Reaction).

Diese Farbenänderungen bieten uns jedoch kein sicheres Mittel, um zu bemessen, ob ein Salz neutral, sauer oder basisch ist. Die neutralen Salze zeigen nämlich nur dann eine neutrale Reaction, wenn Base und Säure zu einem Salze vereinigt, von gleicher Stärke, d. h. im Stande sind, bei ihrer Vereinigung ihre sauren und basischen Eigenschaften vollkommen aufzuheben. Daher reagirt z. B. das schwefelsaure Kali neutral. Ganz anders gestaltet sich aber die Sache, wenn sich eine starke Base mit einer schwachen Säure und umgekehrt eine starke Säure mit einer schwachen Base zu einem neutralen Salze vereinigt. Im ersten Falle werden wir eine basische, im zweiten eine saure Reaction erhalten. Aus diesem Grunde wird geröthetes Lackmuspapier durch kohlensaures Kali blau, und blaues Lackmuspapier durch schwefelsaures Kupferoxyd roth gefärbt, obgleich diese beiden Salze neutrale sind.

Man ist desshalb übereingekommen, jene Salze als neutrale zu betrachten, in welchen der Sauerstoff der Säure zum Sauerstoff der Base in einem bestimmten Verhältnisse steht. Enthält dann ein Salz mehr Säure als das neutrale, so ist es ein saures Salz, enthält es mehr Base als das neutrale, ein basisches Salz. Man betrachtet z. B. diejenigen schwefelsauren Salze als die neutralen, in welchen der Sauerstoff der Base zum Sauerstoff der Säure sich verhält, wie 1 : 3, d. h. in den neutralen schwefelsauren Salzen ist der Sauerstoffgehalt der Schwefelsäure 3 mal so gross als der Sauerstoff der Base. So sind $KO,SO_3$; $NaO,SO_3$ neutrale schwefelsaure Salze, während $KO,2SO_3$; $NaO,2SO_3$, in denen die Säure 6 mal mehr Sauerstoff enthält als die Base, saure oder 2fach-schwefelsaure Salze. So beträgt der Sauerstoffgehalt der Säure in den neutralen salpetersauren Salzen 5 mal so viel als der Sauerstoffgehalt der Base; in den neutralen kohlensauren Salzen ist das Verhältniss wie 1 : 2, in den sauren wie 1 : 4; in den neutralen schwefligsauren Salzen wie 1 : 2, in den sauren wie 1 : 4 u. s. w.

Schwefelsalze. Diejenigen Salze, welche durch die Vereinigung von Sulfobasen mit Sulfosäuren entstehen und eine ziemlich grosse Anzahl bilden, nennt man Schwefelsalze (Sulfosalze). Schwefelsalze.

Haloidsalze. Verbindungen von Metallen mit Metalloiden, deren Wasserstoffverbindungen Säuren sind, nennt man wegen ihrer grossen Aehnlichkeit mit den eigentlichen Salzen, Haloidsalze (siehe Seite 77). Haloidsalze.

Doppelsalze. Verbindungen zweier neutraler Salze, welche dieselbe Säure, aber verschiedene Basen enthalten, nennt man Doppelsalze. Doppelsalze.

Die Salze sind bei gewöhnlicher Temperatur fast alle feste Körper, krystallisirbar und amorph, farblos oder gefärbt. Ihr Geschmack ist meistens von der Base abhängig. Einige besitzen einen salzigen oder salzig bitteren, andere einen zusammenziehenden oder metallischen Geschmack. In einigen Fällen ist dieser auch von der Säure abhängig. Eigenschaften der Salze.

Löslichkeit derselben.

Eine grosse Anzahl Salze lösen sich in Wasser, einige auch in Weingeist, weniger in Aether. Ihre Löslichkeit wechselt aber mit der Temperatur und nimmt im Allgemeinen mit dieser zu. Einige Salze lösen sich in Wasser so leicht, dass sie der Luft Wasser entziehen und sich darin auflösen. Man nennt diess das Zerfliessen.

Siedepunkt von Salzlösungen.

Die Lösungen der Salze sieden bei einer höheren Temperatur als das Wasser, die um so höher steigt, je mehr Salz die Flüssigkeit gelöst enthält. Man benützt den höheren Siedepunkt von Salzlösungen, um Körper auf eine bestimmte Temperatur zu erhitzen und auf dieser zu erhalten. So ist z. B. 179,5° C. (= 143,6° R.) der Siedepunkt einer Chlorcalciumlösung, welche in 100 Th. Wasser 325 Th. Chlorcalcium enthält (Chlorcalciumbad).

Wasserhaltige Salze.

Die meisten Salze können sowohl in Verbindung mit Wasser als auch in wasserfreiem Zustande dargestellt werden. Viele lösliche Salze vereinigen sich bei der Abscheidung aus ihren Lösungen mit einer gewissen Menge Wasser, die auf die Krystallform der Salze einen grossen Einfluss ausübt. Solches Wasser nennt man Krystallwasser.

Krystallwasser.

Wasserfreie Salze.

Salze, die kein Krystallwasser enthalten, nennt man wasserfreie Salze. Viele Salze, die Krystallwasser enthalten, verlieren bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, leichter wenn die Luft vollkommen trocken ist, ihren ganzen oder einen Theil ihres Krystallwassers, werden hierbei undurchsichtig oder zerfallen zu Pulver; man nennt dies das Verwittern der Krystalle. Andere Salze dagegen verlieren ihr Wasser erst beim Erhitzen und verwandeln sich dadurch in wasserfreie Salze. Wird hierbei die Temperatur bis zum Rothglühen gesteigert, so erleidet ein Salz durch den Verlust des letzten Wasserantheils häufig eine vollständige Veränderung in seiner Zusammensetzung und seinen chemischen Eigenschaften. Dieser chemisch inniger gebundene Wasserantheil, der zum Bestehen eines Salzes nöthig ist und durch dessen Entziehung die Natur eines Salzes eine wesentliche Veränderung erleidet, wird Constitutionswasser genannt (s. a. Seite 29).

Constitutionswasser.

Schmelzen und Verknistern.

Salze, welche viel Krystallwasser enthalten, schmelzen beim Erhitzen in ihrem Krystallwasser. Bei fortgesetztem Erhitzen verdampft das Wasser, die entwässerte Masse wird fest und kann abermals geschmolzen werden. Den ersten Fall nennt man das Schmelzen im Krystallwasser, der zweite wird glühender Fluss genannt. Die Krystalle einiger wasserfreien Salze zerspringen beim Erwärmen oder wenn man sie auf glühende Kohlen wirft, mit einem eigenthümlichen lebhaften Geräusch, eine Folge des rasch verdampfenden Wassers, das zwischen den Krystallen eingeschlossen ist; man nennt diese Erscheinung das Verknistern.

Eisbildung durch künstliche Mittel. Kältemischungen.

**Kältemischungen.** Die Eigenschaft mancher Salze, beim Auflösen im Wasser Wärme zu binden oder mit anderen Worten Kälte zu erzeugen, benutzt man zu den sogenannten Kältemischungen, als künstliche Mittel zur Eisbildung. Zu Kältemischungen werden benutzt: Chlorkalium, Salmiak, Salpeter, salpetersaures Ammoniak, durch Auflösen in Wasser; Salmiak und gesättigte Salpeterlösung oder Salpeter und gesättigte Kochsalzlösung; von besserem Erfolg eine Auflösung von schwefelsaurem Natron in verdünnter Chlorwasserstoffsäure; Kochsalz und gestossenes Eis; gepulvertes krystallisirtes Chlorcalcium und Schnee oder gestossenes Eis.

Vorkommen der Metalle. Die Metalle finden sich in der Natur entweder gediegen, d. h. im unverbundenen Zustande oder in Verbindung mit anderen Elementen als Erze, vorzugsweise in der Form von Oxyden, Schwefelmetallen, Chlormetallen und Salzen. Vorkommen der Metalle.

## Eintheilung der Metalle.

Man theilt die Metalle in zwei Hauptgruppen und in mehrere Unterabtheilungen. Eintheilung der Metalle.

### I. Leichte Metalle.

Die Metalle der ersten Hauptgruppe besitzen die grösste Affinität zu Sauerstoff. Ihr spec. Gewicht beträgt weniger wie 5,0, daher ihr Name leichte Metalle. Sie theilen sich in drei Unterabtheilungen:

A. Alkalimetalle: Kalium, Natrium, Lithium, Rubidium, Cäsium *).

Diese Metalle oxydiren sich an der Luft sehr leicht und zersetzen das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur. Ihre Oxyde führen den Namen Alkalien, sind die stärksten Basen, lösen sich sehr leicht in Wasser und verbinden sich mit Kohlensäure zu löslichen Salzen.

B. Erdalkalimetalle: Barium, Strontium, Calcium, Magnesium.

Die Erdalkalimetalle zerlegen ebenfalls das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Ihre Oxyde heissen alkalische Erden, sind starke Basen und lösen sich in Wasser. Mit Kohlensäure bilden sie neutrale, in Wasser unlösliche Salze.

C. Erdmetalle: Aluminium, Glycium, Zirkonium, Thorium, Cerium, Lanthan, Didym, Yttrium, Erbium, Terbium.

Die Erdmetalle zersetzen das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Ihre Oxyde, die sogenannten Erden, sind schwache Basen, in Wasser unlöslich.

### II. Schwere Metalle.

Die Metalle der zweiten Hauptgruppe besitzen eine geringere Affinität zu Sauerstoff. Ihr spec. Gewicht ist grösser als 5,0, daher schwere Metalle.

Wir theilen sie in zwei Unterabtheilungen:

A. Unedle Metalle: Mangan, Eisen, Chrom, Kobalt, Nickel, Zink, Kadmium, Kupfer, Blei, Zinn, Titan, Tantal, Niobium, Dian, Wismuth, Antimon, Uran, Wolfram, Molybdän, Vanadin.

Die Oxyde der unedlen Metalle geben in hoher Temperatur ihren Sauerstoff nie vollständig ab.

B. Edle Metalle. Quecksilber, Silber, Gold, Platin, Iridium, Palladium, Rhodium, Ruthenium, Osmium.

---

*) Das Thallium ein kürzlich entdecktes Metall nähert sich in seinen chemischen Eigenschaften den Alkalimetallen, in seinen physikalischen aber steht es dem Blei sehr nahe.

Die edlen Metalle oxydiren an der Luft schwierig oder gar nicht; ihre Sauerstoffverbindungen zerlegen sich aber in der Hitze und lassen das Metall zurück.

Wir werden in dem Folgenden von den Metallen und ihrer Verbindungen nur die gewerblich wichtigeren näher beschreiben, dagegen die, welche kein gewerbliches Interesse darbieten, entweder nur kurz anführen oder ganz unberührt lassen.

---

# I. Leichte Metalle.

## A. Alkalimetalle.

### Kalium. K.

Das Kalium kommt nicht im freien Zustande, dagegen als Kaliumoxyd (Kali) in Verbindung mit Säuren, sehr verbreitet auf der Erde vor. Es findet sich in allen drei Naturreichen. Als kieselsaures Kali finden wir es in vielen Mineralien; namentlich im Feldspath und Glimmer; im Meerwasser, wie in Brunnen- und Quellwassern hauptsächlich als Chlorkalium, seltener als schwefelsaures Kali. Die Kalisalze bilden wesentliche, unentbehrliche Bestandtheile der Pflanzen, welche sie dem Boden entziehen und beim Verbrennen der Pflanzen in der Asche zurückbleiben. Mit Phosphorsäure verbunden findet es sich im Thierreich. Vorkommen.

Das Kalium hat eine silberweisse Farbe, starken Glanz und ein spec. Gew. von 0,865. Bei 0° ist es brüchig, bei + 15° C. (= 12° R.) weich, lässt sich kneten und schneiden, schmilzt bei + 55° C. (= 44° R.) und verflüchtigt sich in der Rothglühhitze unter Bildung von grün gefärbten Dämpfen. Eigenschaften.

An der Luft oxydirt sich das Kalium rasch und verliert seinen Glanz; erhitzt man es an der Luft, so verbrennt es mit violetter Flamme. Das Kalium zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und macht daraus den Wasserstoff frei. Wirft man ein Stück Kalium auf Wasser, so zersetzt es augenblicklich dasselbe unter so bedeutender Wärmeentwickelung, dass es mit dem freigewordenen Wasserstoff entzündet wird und mit violetter Flamme zu Kalihydrat verbrennt. Wegen seiner Eigenschaft das Wasser zu zersetzen, bewahrt man das Kalium unter Steinöl, einer sauerstofffreien aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzten flüssigen Verbindung, auf.

Die Darstellung des Kaliums gründet sich auf das Verhalten des kohlensauren Kalis zu Kohle in starker Hitze. Man verwendet hierzu ein sehr inniges Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle, das erhalten wird, indem man rohen Weinstein (2fach-weinsaures Kali) in eisernen Gefässen verkohlt. Die Weinsteinkohle wird mit gröblich gepulverter Kohle gemengt, und in einer walzenförmigen schmiedeeisernen Flasche allmälig bis zur Weissgluth erhitzt. Bei dieser Temperatur zersetzt die Kohle das kohlensaure Kali; es entweicht Kohlenoxydgas, Darstellung.

während das freigewordene Kalium sich verflüchtigt. Durch das in der Flasche angebrachte Rohr wird der Kaliumdampf in eine kupferne, mit Steinöl zur Hälfte gefüllte, gut abgekühlte Vorlage geleitet, woselbst er sich verdichtet. Das unreine Kalium wird in Leinwand gebunden und durch gelindes Auspressen in erwärmtem Steinöl gereinigt.

Anwendung. Das Kalium hat keine sehr ausgedehnte Anwendung. Man benutzt es wegen seiner grossen Verwandtschaft zum Sauerstoff, als ein sehr kräftiges Reductionsmittel, zur Abscheidung mancher Metalloide und Metalle aus ihren Verbindungen.

### Verbindungen des Kaliums mit Sauerstoff.

Kalium und Sauerstoff. Das Kalium bildet mit Sauerstoff zwei Verbindungen: das Kaliumoxyd (Kali) KO und Kaliumhyperoxyd $KO_3$. Das erstere ist die wichtigste Sauerstoffverbindung des Kaliums, während das letztere in gewerblicher Beziehung kein Interesse darbietet.

## Kali (Kaliumoxyd). KO.

Kali. Das Kaliumoxyd oder Kali ist ein weisser, geruchloser, spröder Körper, schmilzt in der Rothglühhitze, verdampft in sehr hoher Temperatur und verbindet sich mit Wasser zu Kalihydrat. Es ist die stärkste Base, welche wir kennen, und bildet mit Sauerstoffsäuren die Kalisalze.

Man erhält es durch Zusammenschmelzen von Kalihydrat mit Kalium, wobei der Wasserstoff des Wassers in Freiheit gesetzt wird, während der Sauerstoff desselben sich mit dem Kalium zu Kali vereinigt.

### Verbindungen des Kalis mit Wasser.

## Kalihydrat. KO,HO.

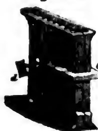
Kalihydrat. Das Kalihydrat oder Aetzkali ist eine weisse, undurchsichtige Masse von krystallinischem Bruch. Es schmilzt in der Rothglühhitze und verflüchtigt sich in sehr hoher Temperatur ohne Zersetzung. Auf die Haut wirkt es sehr ätzend. An der Luft zerfliesst es, indem es aus derselben Wasser und Kohlensäure aufnimmt. Mit Säuren zusammengebracht verliert das Kalihydrat sein Wasser, während sich Kali und Säure zu einem Kalisalze vereinigen.

Es bildet sich bei der Zersetzung des Wassers durch Kalium oder wenn ein Kalisalz mit einer Base zersetzt wird, welche mit der Säure ein unlösliches Salz bildet. Auf letzterer Bildungsweise gründet sich die Darstellung des Kalihydrats.

Darstellung. Um es darzustellen, löst man 1 Th. reines kohlensaures Kali in 10 Th. destillirtem Wasser auf, erhitzt die Lösung in einer blanken eisernen Pfanne zum Kochen und setzt allmälig $^2/_3$ Th. gebrannten mit Wasser gelöschten Kalk zu. Nach etwa $1^1/_2$stündigem Kochen ist die Zersetzung vollendet, was man daran erkennt, dass eine abfiltrirte Probe der Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure nicht mehr aufbraust.
Kalilauge. Ist dieser Punkt erreicht, so bringt man das Gemenge in erwärmte Flaschen, verschliesst diese, um die Aufnahme von Kohlensäure zu verhindern, lässt absitzen und zieht mittelst eines Hebers die klare

Lösung vom Bodensatze in Gläser ab. Diese Flüssigkeit nennt man Kalilauge. Der Vorgang ist folgender: der Kalk entzieht beim Kochen mit kohlensaurem Kali, diesem die Kohlensäure unter Bildung von unlöslichem kohlensaurem Kalk, während das Kali mit dem Hydratwasser des Kalks vereinigt, in Lösung bleibt. Folgende Gleichung wird dies versinnlichen:





Fig. 64.

Die klare Lösung des Kalihydrats wird in einem eisernen oder silbernen Kessel möglichst schnell eingedampft, der Rückstand in einem Silbertiegel bei Glühhitze geschmolzen und im geschmolzenen Zustande auf blanke Kupferplatten oder in die sogenannte Stangenform, Fig. 64, gegossen, in welcher das Kalihydrat zu Stangen erstarrt. In dieser Gestalt kommt es gewöhnlich im Handel vor, führt den Namen Aetzstein und muss in gut schliessenden Gläsern aufbewahrt werden. Aetzstein.

Das im Handel vorkommende Aetzkali ist selten ganz rein, weil zu dessen Darstellung gewöhnlich unreines kohlensaures Kali verwendet wird. Es enthält immer wechselnde Mengen von kohlensaurem-schwefelsaurem-kieselsaurem Kali und Chlorkalium.

Um reines Aetzkali zu erhalten, werden zu seiner Darstellung reine Materialien verwendet, oder man reinigt das käufliche mittelst Weingeist, der das Aetzkali in der Wärme löst und die fremden Salze zurücklässt. Durch sorgfältiges Trennen der weingeistigen Lösung bleibt beim Verdampfen des Weingeists reines Kalihydrat zurück. Für die gewerbliche Anwendung ist kein reines Präparat nöthig, sondern es genügt das im Handel vorkommende unreine, aus gewöhnlichem kohlensaurem Kali erzeugte Aetzkali.

In den Gewerben findet die Kalilauge Anwendung zur Darstellung von Seife, zum Bleichen und Reinigen der Wäsche; ferner in der Färberei und Zeugdruckerei zur Bereitung der Beizen, zur Befestigung und Belebung der Farben u. s. w. Ausserdem benutzt man die Kalilauge um in gemischten Geweben die Thierfaser (Seide und Wolle) von der Pflanzenfaser (Leinen und Baumwolle) zu unterscheiden. Erstere löst sich hierbei vollständig auf, letztere bleibt ungelöst zurück. Gewerbliche Anwendung.

## Verbindungen des Kalis mit Säuren.

# Kalisalze.

Das Kali bildet mit Säuren die Kalisalze. Diese lösen sich fast alle leicht in Wasser und sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist. In schwacher Glühhitze sind sie nicht flüchtig. Kalisalze.

Erkannt werden die Kalisalze an folgendem Verhalten: die löslichen Salze geben mit Zweifach-Chlorplatin gelbe Niederschläge, ein Doppelsalz von Chlorkalium mit Chlorplatin, mit Weinsäure weisse krystallinische Niederschläge von zweifach-weinsaurem Kali (Weinstein). Die Weingeist- und Löthrohrflamme färben sie violett. Erkennung derselben.

## Verbindungen des Kalis mit Kohlensäure.

Kali und Kohlensäure. Das Kali bildet mit der Kohlensäure drei Salze, das einfach-kohlensaure Kali, $KO,CO_2$; das $1^1/_2$ fach-kohlensaure Kali, $2KO, 3CO_2$, und das zweifach-kohlensaure Kali, $KO,2CO_2$. Von diesen werden wir jedoch nur die erste und letzte Verbindung besprechen.

## Einfach-kohlensaures Kali. $KO,CO_2$.

Vorkommen. Das einfach-kohlensaure Kali findet sich in der Natur ziemlich spärlich in einigen Kalksteinen, in Quell- und Mineralwassern; es macht aber den Hauptbestandtheil der Pflanzenasche aus, wird gewöhnlich aus dieser gewonnen und kommt im unreinen Zustande unter dem Namen Potasche in den Handel.

Die Potasche oder das unreine kohlensaure Kali ist in den Pflanzen nicht als kohlensaures, sondern als pflanzensaures (wein-, citronen-, äpfel- oder oxalsaures u. s. w.) enthalten. Diese Pflanzensäuren finden sich im Saft der Pflanzen besonders an Kali, Kalk und Bittererde gebunden, als pflanzensaure Salze. Beim Verbrennen der Pflanzen werden die organischen, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Säuren zerstört und die genannten Basen bleiben als kohlensaure Salze in der Asche zurück, die auch noch andere Salze, sowie Kieselsäure enthält.

Potasche. Die im Handel vorkommende Potasche ist eine weisse, bläulich weisse oder röthlich weisse Salzmasse, ohne Geruch und von brennend alkalischem Geschmack. An der Luft wird sie feucht und löst sich in Wasser in so grösserer Menge, je gehaltreicher die Potasche an kohlensaurem Kali ist.

Gewinnung im Grossen. Zur Gewinnung der Potasche im Grossen werden in holzreichen Gegenden, besonders in Amerika, Russland, Illyrien und Ungarn, ganze Bäume in Gruben verbrannt. An anderen Orten benutzt man hierzu auch Abfälle der Stämme, Sträucher, Stroh und andere kalireiche Pflanzen, wie Disteln, Brennnesseln u. s. w., welche früher eigens zu diesem Zwecke angebaut wurden; in Weinländern die Weinhefe und die Pressrückstände bei der Weinbereitung.

Auslaugen der Asche. Die Holzasche oder die Asche anderer Pflanzenorgane wird zur Gewinnung der Potasche mit Wasser ausgelaugt, wodurch die in der Asche enthaltenen löslichen Salze, namentlich kohlensaures Kali, schwefelsaure Salze und Chlormetalle aufgelöst werden. Das Auslaugen geschieht in Fässern mit doppeltem Boden, Fig. 65, in den sogenannten Aeschern. Zu diesem Behufe wird auf dem oberen durchlöcherten Boden c Stroh ausgebreitet, die befeuchtete Asche fest eingestampft und mit Wasser übergossen. Durch den Hahn a wird die Lauge von Zeit zu Zeit abgelassen, während durch das Rohr b die eingeschlossene Luft entweicht, damit diese die Lauge nicht am Abfliessen hindert. In der Regel bedient man sich mehrerer solcher Auslaugefässer, die terassenförmig übereinander aufgestellt sind und lässt die Lauge aus einem Fasse auf die Asche des anderen abfliessen, wo das Wasser wieder Salze löst und aus einem dritten oder vierten zuletzt gesättigt abläuft.

Fig. 65.



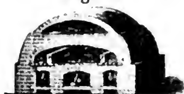
Versieden der Lauge. Die Lauge wird hierauf in eisernen Pfannen so weit eingedampft, bis der Inhalt dickflüssig geworden (gare Lauge) und eine Probe beim

Herausnehmen krystallinisch erstarrt. Bei gelindem Feuer wird nun zur Trockne verdampft und so die rohe Potasche als eine dunkelgefärbte Salzmasse erhalten.

Calciniren oder Glühen der rohen Potasche.

Die rohe Potasche, durch organische Bestandtheile braun gefärbt, enthält ausserdem noch Wasser. Um nun diese möglichst zu entwässern und zugleich die vorhandenen färbenden organischen Verunreinigungen zu zerstören, wird sie geglüht (calcinirt). Hierzu bedient man sich eigener Flammenöfen, der sogenannten Calciniröfen, Fig. 66.

Fig. 66.



An beiden Seiten eines solchen Ofens befinden sich Rostfeuerungen a a mit den Aschenabfällen b b; über die Brücken t t schlägt die Flamme auf den Herd c, auf welchem die Potasche liegt. Das Gewölbe h hält die Sohle hinreichend trocken und kann auch wie der Raum e zum Trocknen des Holzes oder zu anderen Zwecken benutzt werden.

Potasche aus anderen Materialien.

In der neueren Zeit wird die Potasche zugleich mit Weingeist in den Rübenzuckerfabriken aus der Rübenzuckermelasse gewonnen, und in neuester Zeit hat man auch angefangen, Potasche aus dem Meerwasser, aus der bei der Darstellung des Seesalzes abfallenden Mutterlauge, so wie aus den auf den Salinen abfallenden Mutterlaugen zu gewinnen.

Arten der Potasche.

Man unterscheidet folgende Potaschensorten: Perlasche aus Nordamerika mit bläulichem Schimmer, Weinhefen- oder Drusenasche aus Frankreich kommend, ferner toscanische, illyrische, ungarische, russische und amerikanische Potasche. Letztere ist roth gefärbt und enthält zugleich Kalihydrat.

Verunreinigungen.

Die gewöhnlichen Verunreinigungen der Potasche sind: Chlorkalium, schwefelsaures, phosphorsaures und mangansaures Kali (bläulicher Schimmer), Chlornatrium, kohlensaures Natron, schwefelsaurer, kohlensaurer und phosphorsaurer Kalk, Bittererde, Eisenoxyd und Kupferoxydul (röthliche Färbung), Kieselsäure, kieselsaures Kali und Kohle. Als absichtliche Verfälschungen: Chlorkalium, unreines schwefelsaures Kali, Chlornatrium, Thonerde, Kalk und Sand.

Die Menge des kohlensauren Kalis als Hauptbestandtheil der Potasche schwankt in den verschiedenen Potaschensorten von 40 bis gegen 90 Procent, welch letztere nur der illyrischen Potasche zukommen.

Gereinigte Potasche.

Aus der Potasche des Handels erhält man ein für viele Zwecke genügend reines kohlensaures Kali durch Auflösen derselben in wenig Wasser, wobei ihr die löslichen Bestandtheile entzogen, während die weniger löslichen und unlöslichen fremden Salze zurückbleiben. Durch Eindampfen der Lösung zur Trockne, nachdem vorher durch Auskrystallisiren alle fremden Salze entfernt sind, erhält man dann die gereinigte Potasche.

Reines kohlens. Kali.

Ein sehr reines kohlensaures Kali erhält man durch Glühen von Weinstein (zweifach-weinsaurem Kali) in einem eisernen Tiegel; hierbei bleibt im Rückstand ein mit Kohle gemischtes kohlensaures Kali. Durch Auslaugen dieses Gemenges mit Wasser wird das kohlensaure Kali von der Kohle getrennt und durch Abdampfen der Flüssigkeit in fester Form erhalten.

Gewerbliche Anwendung.

Die Potasche findet eine sehr mannigfache Anwendung: in den Gewerben dient sie zur Darstellung von Seifen, zum Bleichen, Färben, zur Darstellung des böhmischen Glases; ferner in der Kattundruckerei,

Töpferei und Bäckerei. Potasche, Wasser und Weingeist dient auch zur Entfernung der Blutflecken aus getrockneten Kalbfellen behufs der Darstellung von Pergament und Trommelfellen.

Ausserdem benutzt man die Potasche zur Fabrikation des Salpeters, des Alauns, des blausauren Kalis und im reinen Zustande zur Darstellung verschiedener Kalipräparate. In den Haushaltungen dient sie auch zum Erweichen von Bohnen, Erbsen u. s. w.

Zweifach-kohlensaures Kali.

Zweifach-kohlensaures Kali, $KO,2CO_2 + HO$. Durchsichtige, farblose Krystalle, von mild salzigem, kaum alkalischem Geschmack. Es löst sich in 4 Theilen Wasser und wird von kochendem Wasser unter Aufbrausen zersetzt. Beim Erwärmen verlieren die Krystalle die Hälfte ihrer Kohlensäure und verwandeln sich in einfach-kohlensaures Kali.

Das 2fach-kohlensaure Kali wird erhalten, wenn man in eine gesättigte Lösung von einfach-kohlensaurem Kali, Kohlensäure leitet, die davon aufgenommen wird, wobei sich das Salz in Krystallen abscheidet.

Anwendung. Es dient zur Bereitung von Brausepulvern und zu mousirenden Getränken.

Salpetersaures Kali.

## Salpetersaures Kali. $KO,NO_5$.

Vorkommen.

Das salpetersaure Kali, im Handel unter dem Namen Salpeter (Kalisalpeter) bekannt, findet sich in der Natur fertig gebildet. In heissen Ländern, in Ostindien und Aegypten wittert derselbe namentlich nach der Regenzeit auf der Oberfläche des Bodens in reichlicher Menge aus und kommt als roher indischer Salpeter in den Handel. Man findet ihn auch häufig aus Kalk- und Sandsteinen auswitternd, in Höhlen, wie in Frankreich und auf Ceylon. In den Salpeterdistricten Ungarns hauptsächlich in der Nähe von Depreczin ist der Boden mit ausgewittertem Salpeter überkleidet. Wir finden ihn ferner in feuchten Wänden und Kellern, wie auch in einigen Pflanzen, z. B. im Schöllkraut, Löffelkraut u. s. w.

Eigenschaften.

Der Salpeter bildet farblose Krystalle von stechendem, bitterlichem, kühlendem Geschmack. Bei + 350° C. (= 280° R.) schmilzt er zu einer farblosen Flüssigkeit, die nach dem Erkalten zu einer weissen, strahligen Masse erstarrt. In höherer Temperatur zersetzt er sich unter Entwickelung von Sauerstoff zu salpetrigsaurem Kali ($KO,NO_3$); bei noch stärkerer Hitze zersetzt sich auch dieses, es entweichen Sauerstoff und Stickstoff unter Zurücklassung von Kali. In Wasser ist der Salpeter leicht löslich, und seine Löslichkeit nimmt mit steigernder Temperatur zu.

In der Hitze wirkt der Salpeter sehr stark oxydirend. Wirft man Salpeter auf glühende Kohlen, so verbrennen sie unter Funkensprühen. Gemenge von Salpeter und Kohle, oder von Schwefel und Salpeter, oder endlich von Schwefel, Kohle und Salpeter verbrennen in der Hitze heftig mit grosser Lichtentwickelung. Man benutzt daher diese Eigenschaft häufig zur Oxydation verschiedener Stoffe.

Bildung des Salpeters in der Natur.

Der Salpeter bildet sich in der Natur überall da, wo stickstoffhaltige organische Körper bei hinreichendem Luftzutritt, bei Gegenwart starker Basen (Kali, Natron, Kalk) und Feuchtigkeit, in Fäulniss und Verwesung übergehen. Bei diesem Processe bildet sich zunächst Ammoniak, welches in Folge von Oxydation in Salpetersäure übergeht,

die sich dann mit den vorhandenen Basen zu salpetersauren Salzen vereinigt.

Da wo der Salpeter in der Natur fertig gebildet vorkommt und auf der Oberfläche der Erde auswittert, errichtet man entweder sogenannte Kehrplätze oder man trägt die obere Schicht des Bodens ab, zieht die löslichen Salze mit Wasser aus und verdampft die Lösung, in heissen Ländern durch die Wärme der Sonne, zur Krystallisation. **Gewinnung.**

Der Salpeter wird auch künstlich erzeugt, indem man die Bedingungen herbeiführt, unter welchen die Salpeterbildung in der Natur stattfindet. Dies geschieht in den Salpeterplantagen. **Künstliche Darstellung.**

Zu diesem Behufe werden kohlensaurer Kalk, Bittererde und Alkalien haltende Erden, Schutt, ausgelaugte Asche, Torf-Braunkohlen-Steinkohlenasche, mit faulenden stickstoffhaltigen organischen Körpern (Abfällen von Schlächtereien, Urin, Jauche, Blut, Strassenkoth u. s. w.) vermengt und feucht erhalten, der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt. Nach einiger Zeit bildet das Ganze eine gleichartige Masse, die sogenannte Muttererde, aus welcher pyramidenförmige Haufen gebildet und durch Uebergiessen mit Jauche und dergleichen Flüssigkeiten feucht erhalten werden. Die Salpetererde zeigt etwa nach dreijähriger Einwirkung der atmosphärischen Luft ihre Reife durch Auswittern salpetersaurer Salze, die durch Wasser ausgelaugt, zur Darstellung des Salpeters dienen.

Das Auslaugen der künstichen oder natürlichen Salpetererde mittelst Wasser geschieht in den bei der Gewinnung der Potasche näher beschriebenen Fässern (Aeschern). Die erhaltene Lauge (Rohlauge) enthält nur wenig Salpeter, dagegen hauptsächlich salpetersauren Kalk und salpetersaure Bittererde, Chlornatrium und Chlorcalcium. **Darstellung d. Rohlauge.**

Die salpetersauren Erdsalze, welche sich in der Rohlauge vorfinden, werden nun durch hinreichenden Zusatz einer Lösung von kohlensaurem Kali in Salpeter übergeführt. Hierbei werden Kalk und Bittererde als kohlensaure Salze gefällt, während das gebildete salpetersaure Kali gelöst bleibt. Man nennt diese Operation das Brechen der Rohlauge. **Brechen der Rohlauge.**

Zuweilen verwendet man zum Brechen der Rohlauge anstatt der Potasche auch schwefelsaures Kali (Bildung von schwefelsaurem Kalk) oder ein Gemenge von Chlorkalium und Glaubersalz (Bildung von schwefelsaurem Kalk und salpetersaurem Natron und Umsetzung des letzteren durch das Chlorkalium in Salpeter und Kochsalz). An einigen Orten wird das Brechen der Rohlauge auch dadurch vollzogen, dass man die Lauge durch Asche, welche kohlensaures und schwefelsaures Kali enthält, filtrirt.

Die auf diese Weise erhaltene klare Lauge oder die durch Absetzen des entstandenen Niederschlags klar gewordene Lauge wird in eisernen Kesseln so weit eingedampft, bis die Lösung beim Erkalten erstarrt, worauf man sie in Gefässe bringt, in denen der Salpeter (Rohsalpeter) in Krystallen anschiesst. **Versieden d. Rohlauge.**

Der rohe Salpeter ist gelblich gefärbt und enthält namentlich noch Chlornatrium und Chlorkalium. Behufs seiner Reinigung (Raffiniren) behandelt man den rohen Salpeter mit so viel kochendem Wasser, als zur Auflösung des salpetersauren Kalis erforderlich ist, wobei der grösste Theil des Chlornatriums ungelöst zurückbleibt. Nachdem die Lösung abgegossen, wird sie mit mehr Wasser verdünnt, zur Abscheidung der organischen Verunreinigungen mit Leim oder Eiweiss gekocht und in **Raffiniren des Rohsalpeters.**

grossen, kupfernen Gefässen zum Krystallisiren gebracht. Hierbei wird die Flüssigkeit immer in Bewegung erhalten, damit sich der Salpeter nur in kleinen Krystallen (Salpetermehl) ausscheiden kann. Den kleinen Salpeterkrystallen hängen aber immer noch Chlormetalle, theils in krystallisirtem Zustande, theils in der Mutterlauge gelöst an. Um auch noch die letzten Reste von Verunreinigungen beinahe vollständig zu entfernen, bringt man die Krystalle in Waschkästen, Fig. 67, und übergiesst sie mit einer concentrirten Lösung von reinem Salpeter, die man nach einiger Zeit, indem der Zapfen c gezogen wird, durch den durchlöcherten Boden a in die Rinne d ablaufen lässt. Die gesättigte Salpeterlösung verdrängt, da sie keinen Salpeter mehr aufnehmen kann, die den Krystallen noch anhängende Chlornatrium und Chlorkalcium enthaltende Mutterlauge. Der gereinigte Salpeter wird nun getrocknet und entweder so versandt, oder theils in grösseren durch Umkrystallisiren gewonnenen Krystallen, theils der Raumersparniss wegen im geschmolzenen Zustande als Stücke in den Handel gebracht.

Fig. 67.



Kalisalpeter aus Natronsalpeter.

In neuerer Zeit stellt man das salpetersaure Kali oder den Kalisalpeter auch aus salpetersaurem Natron (Natron- oder Chilisalpeter) dar, durch Zersetzung desselben mittelst kohlensaurem Kali oder Chlorkalium. Hierzu verwendet man die aus der Rübenmelasse bei deren Verwendung zur Branntweinbrennerei als Nebenproduct gewonnene Schlämpekohle, einer kohligen Masse, welche neben kohlensaurem Kali, noch kohlensaures Natron, Chlorkalium und schwefelsaures Kali enthält. Man gewinnt hierdurch neben Salpeter, den man nach der bereits erwähnten Methode raffinirt, als Nebenproduct auch Soda.

Gewerbliche Anwendung.

Der Salpeter wird mannigfaltig angewendet. Er dient zur Fabrikation des Schiesspulvers, in der Glasfabrikation zum Reinigen der Glasmasse, in der Feuerwerkerei, zu Reibzündhölzchen und für sich oder mit Kochsalz gemengt zum Einpökeln des Fleisches. Eine weitere Anwendung findet der Salpeter als Oxydations- und Flussmittel bei verschiedenen Metallarbeiten. Als Oxydationsmittel benutzt man den sog. weissen Fluss, ein Gemenge von kohlensaurem Kali und unzersetztem Salpeter, welches man erhält durch Erhitzen von gleichen Theilen Salpeter und Weinstein. Als Flussmittel zum Umschmelzen der Metalle findet häufige Anwendung der sog. schwarze Fluss, ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle, durch Erhitzen von 2 Theilen Weinstein und 1 Theil Salpeter. Man kann diese Flüsse auch zweckmässig darstellen und zwar den ersteren durch Mengen von Potasche mit etwas Salpeter, den anderen durch Mengen von Potasche mit Kienruss. Der Salpeter findet ferner Anwendung zur Darstellung des Schnellflusses, ein Gemenge von 3 Theilen Salpeter, 1 Th. Schwefelpulver und 1 Th. tannenen Sägespänen, sowie zur Darstellung des Knallpulvers, ein Gemische von 3 Thln. Salpeter, 2 Thln. kohlensaurem Kali und 1 Theil Schwefel.

Ausserdem verwendet man den Salpeter zur Darstellung der englischen Schwefelsäure, der Salpetersäure und vieler chemischer Präparate.

## Schiesspulver.

Schiesspulver.

Das Schiesspulver ist ein schnell verbrennendes inniges Gemenge von Salpeter, Schwefel und Kohle in bestimmten Verhältnissen und

zwar: 75 Proc. Salpeter, 12 Proc. Schwefel und 13 Proc. Kohle. Diese Gewichtsverhältnisse zeigen zwar bei den verschiedenen Pulverarten (Jagd- und Flintenpulver, Kanonenpulver, Sprengpulver u. s. w.) einige Schwankungen, entsprechen aber doch wenigstens annähernd obiger Zusammensetzung.

Das Schiesspulver besitzt eine grauschwarze, bald mehr ins Blaue, bald mehr ins Braune stechende Farbe, es knirscht beim Drücken in der Hand und färbt nicht ab. Durch Schlag und Stoss explodirt es, sowie auch bei rasch erhöhter Temperatur oder bei der Berührung mit glühenden Körpern.

Die Wirkung des Schiesspulvers beim Entzünden beruht darauf, dass die vorher festen Bestandtheile desselben theilweise plötzlich in gasförmigen Zustand übergehen und in Folge der gleichzeitigen Temperaturerhöhung bedeutend ausgedehnt werden. Es bilden sich nämlich beim Abbrennen des Schiesspulvers folgende Zersetzungsproducte:

Schiesspulver.

Salpeter. Schwefel. Kohle.

| Gasförmige Producte: | | Fester Rückstand und Rauch: | |
|---|---|---|---|
| In grösserer Menge; | Kohlensäure<br>Stickstoff | Schwefelsaures Kali<br>Kohlensaures Kali | Hauptbestandtheile. |
| in kleinerer Menge. | Kohlenoxyd<br>Wasserstoff<br>Schwefelwasserstoff<br>Sauerstoff | Unterschwefligsaures Kali<br>Schwefelkalium<br>Schwefelcyankalium<br>Salpetersaures Kali<br>Kohle<br>Schwefel<br>$1^1/_2$ fach-kohlensaures Ammoniak | In kleiner Menge. |

Die zur Darstellung des Schiesspulvers dienenden Materialien, der Salpeter, der Schwefel und die Kohle müssen vollkommen rein und in richtigem Verhältnisse gemengt sein. Man verwendet daher nur einen Salpeter in kleinen Krystallen und möglichst frei von Chlormetallen; ferner Stangenschwefel, da den Schwefelblumen fast immer schweflige Säure anhängt und endlich eine lockere, leicht entzündliche Kohle, namentlich Rothkohle, die man aus weichen porösen Holzarten z. B. Faulbaumholz erhält.

Die Pulverfabrikation beginnt mit dem Pulvern der Materialien. Diese werden einzeln in den sog. Pulverisirtrommeln oder durch Walzenmühlen, seltener noch durch Stampfmühlen gepulvert, und in Trommeln innig gemengt. Das Pulvermehl wird hierauf mit Wasser befeuchtet und entweder zwischen einer hölzernen und einer broncenen Walze, oder mittelst einer starken hydraulischen Presse verdichtet. Die so erhaltenen feuchten Kuchen werden in Sieben zerdrückt oder durch gezähnte Walzen zerkleinert; die gröberen Körner aber von den feineren, durch Siebe getrennt. Das Poliren oder Glätten des gekörnten Pulvers geschieht in eigenen Trommeln, und wird schliesslich in mit Wasserdampf geheizten Trockenstuben getrocknet.

## Verbindungen des Kalis mit Schwefelsäure.

Kali und Schwefelsäure.

Das Kali bildet mit Schwefelsäure zwei Verbindungen; nämlich einfach- oder neutrales schwefelsaures und zweifach- oder saures schwefelsaures Kali.

## Einfach-schwefelsaures Kali. $KO,SO_3$.

Vorkommen.

Das schwefelsaure Kali kommt in der Natur sehr verbreitet vor. Es findet sich in Meer-, Mineral- und Quellwasser, in Salzsoolen, im Steinsalz, sowie in der Asche der Land- und Meerpflanzen.

Eigenschaften.

Farblose Krystalle von grosser Härte; verwittern beim Erhitzen und schmelzen in der Rothglühhitze ohne Zersetzung. Es besitzt einen salzig bitteren Geschmack, löst sich in Wasser schwierig, in Weingeist ist es unlöslich.

Darstellung.

Das schwefelsaure Kali erhält man durch Sättigen von Kali oder von kohlensaurem Kali mit verdünnter Schwefelsäure und Verdampfen der Lösung, aus welcher es nach dem Erkalten auskrystallisirt. Es wird auf diese Weise wohl nie bereitet, da es sehr häufig und viel billiger als Nebenproduct erhalten werden kann, z. B. bei der Reinigung der Potasche, bei der Verarbeitung der Mutterlauge des Meerwassers und der Salzsoolen, der Varek- und Kelplauge, bei der Bereitung des Blutlaugensalzes, bei der Gewinnung des Salpeters aus Natronsalpeter, bei der Darstellung der kohlensauren Bittererde aus Bittersalz durch Fällen mit kohlensaurem Kali, bei der Bereitung des kohlensauren Zinkoxyds aus Zinkvitriol und kohlensaurem Kali, und endlich bei der Fabrikation der Salpetersäure aus Kalisalpeter, indem man das erhaltene saure Salz durch Sättigen mit Potasche in neutrales Salz überführt.

Anwendung.

Das schwefelsaure Kali findet Anwendung zur Glas- und Alaunfabrikation, sowie zum Brechen der Rohlauge bei der Darstellung des Salpeters.

Zweifach-schwefelsaures Kali.

Zweifach-schwefelsaures Kali, $KO,SO_3 + HO,SO_3$. Farblose, sauer schmeckende, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Beim Erhitzen schmilzt es leicht, verliert bei starkem Erhitzen Wasser und Schwefelsäure und verwandelt sich in einfach-schwefelsaures Kali.

Wie bereits erwähnt, erhält man das zweifach-schwefelsaure Kali als Nebenproduct bei der Darstellung der Salpetersäure aus Kalisalpeter.

## Chlorsaures Kali. $KO,ClO_5$.

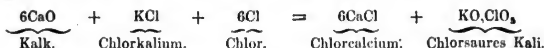
Chlorsaures Kali.

Das chlorsaure Kali bildet glänzende, farblose Krystalle, in Gestalt dünner Blättchen, löst sich in Wasser, in der Wärme aber leichter als in der Kälte, in Weingeist ist es unlöslich. Es ist luftbeständig, von herbem kühlendem Geschmack. Beim gelinden Erhitzen schmilzt es ohne Zersetzung, in der Rothglühhitze entwickelt es Sauerstoffgas und verwandelt sich in Chlorkalium. Hierauf beruht die Darstellung des Sauerstoffgases aus diesem Salz (s. Seite 16). Mit Schwefel, Phosphor, Kohle und anderen brennbaren Körpern gemengt explodirt es sehr heftig nicht nur beim Erhitzen, sondern häufig schon bei blossem Stosse oder Schlag (s. chlorsaure Salze (S. 63).

Darstellung.

Die bereits bei Chlorsäure (S. 63) erwähnte Bildungsweise des chlorsauren Kalis benutzt man zur Darstellung desselben im Kleinen.

Im Grossen bereitet man das chlorsaure Kali billiger, wenn man Chlorkalium in Kalkmilch auflöst und Chlor durchleitet. Es wird nämlich beim Einleiten von Chlor der Sauerstoff des Kalks auf das Chlorkalium übertragen, das hierdurch entstandene Chlorcalcium löst sich in Wasser, während sich chlorsaures Kali in Krystallen ausscheidet, denn:




Gewerbliche Anwendung.

Man hat versucht, das chlorsaure Kali statt des Salpeters zur Darstellung eines sehr kräftig wirkenden Schiesspulvers zu benutzen, die Erfahrung hat aber gezeigt, dass bei Anwendung eines solchen Pulvers die Geschütze weit leichter zerspringen. Zudem kommt noch in Betracht die Gefährlichkeit der Bereitung und Aufbewahrung, so dass man davon ganz abgekommen ist und solches höchstens noch als Sprengpulver verwendet. Das chlorsaure Kali dient ferner zur Bereitung der Zündmasse für Reibzündhölzchen. Früher benutzte man das Verhalten eines Gemenges von chlorsaurem Kali und Schwefel durch Schwefelsäure entzündet zu werden zur Darstellung von Zündhölzchen und befestigte zu diesem Zwecke die Zündmasse durch ein Bindemittel an die Hölzchen. Durch Eintauchen solcher Hölzer in ein Gefäss, das mit Schwefelsäure befeuchteten Asbest enthält, erfolgte dann die Entzündung des Schwefels. Diese Zündhölzer sind aber durch die Phosphorzündhölzchen jetzt vollständig verdrängt.

Eine sehr ausgedehnte Anwendung findet das chlorsaure Kali in der Feuerwerkerei zur Darstellung von Raketen, gefärbten Feuern und als Zusatz zur Masse der Zündpillen für die Zündnadelgewehre. Früher benützte man auch ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Schwefel oder Schwefelantimon zur Füllung der Zündhütchen für die Percussionsgewehre, diese Mischung ist aber für diesen Zweck durch das Knallquecksilber verdrängt worden.

Auch in der Kattundruckerei findet das chlorsaure Kali als oxydirend wirkendes Mittel Anwendung.

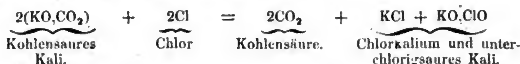
In den chemischen Laboratorien dient es zur Darstellung des Sauerstoffs, der Chlorsäure und Ueberchlorsäure, zur Entwickelung von Chlor, überhaupt als ein sehr kräftig wirkendes Oxydationsmittel.

## Unterchlorigsaures Kali. $K\dot{O},ClO$.

Unterchlorigs. Kali.

In fester Gestalt ist dieses Salz nicht bekannt; seine Lösung ist eine farblose Flüssigkeit, von schwachem Geruch und salzigem Geschmack. Sie bleicht Pflanzenfarben.

Das unterchlorigsaure Kali wird in Lösung neben Chlorkalium erhalten durch Einleiten von Chlorgas in eine verdünnte kohlensaure Kalilösung unter Entwickelung von Kohlensäure:




Gewerbliche Anwendung.

Die Lösung des unterchlorigsauren Kalis unter dem Namen Javelle'sche Flüssigkeit bekannt, dient zum Bleichen, jedoch wird statt

dieser zum Bleichen in den meisten Fällen Chlorkalk verwendet. Sie dient auch als Fleckenwasser, namentlich zum Auswaschen von Obstflecken.

Arsenigsaures Kali.

Arsenigsaures Kali, $KO,AsO_3$. Weisse, leicht feucht werdende Salzmasse, leicht löslich in Wasser, sehr giftig. Man erhält diese Verbindung durch Auflösen von arseniger Säure in einer Lösung von Kalihydrat oder kohlensaurem Kali und Verdampfen dieser Lösung, oder durch Zersetzung von arsenigsaurem Baryt mit schwefelsaurem Kali ($BaO,AsO_3 + KO,SO_3 = BaO,SO_3 + KO,AsO_3$).

Das arsenigsaure Kali findet zur Herstellung einer Beize in der Färberei Anwendung und wird auch zur Darstellung anderer arsenigsaurer Salze benutzt.

## Kieselsaures Kali.

Kieselsaures Kali.

Die Kieselsäure bildet mit Kali mehrere Verbindungen, welche in Verbindung mit anderen kieselsauren Salzen häufig in der Natur vorkommen.

Verbindungen von Kieselsäure mit Kali werden erhalten durch Auflösen von gallertiger Kieselsäure in Kalihydrat, oder durch Zusammenschmelzen von krystallisirter Kieselsäure und kohlensaurem Kali. So erhält man durch Zusammenschmelzen von 11 Theilen Kieselsäure und 50 Theilen kohlensaurem Kali, wobei die Kohlensäure ausgetrieben wird,. eine Verbindung, die der Formel $KO,SiO_2$ zu entsprechen scheint.

Schmilzt man 1 Th. kohlensaures Kali mit $1^1/_2$ Theilen gepulverter Kieselsäure (Quarzpulver) zusammen, so erhält man beim Erkalten ein farbloses Glas, welches beim Kochen mit Wasser sich auflöst und beim Verdampfen der Flüssigkeit eine syrupartige Masse liefert. Diese Verbindung hat in den Gewerben und Künsten eine vielseitige Verwendung gefunden und kommt im Handel unter dem Namen Wasserglas vor.

## Wasserglas.

Wasserglas.

Unter Wasserglas versteht man ein in Wasser lösliches kieselsaures Alkali, dessen Lösung auf Holz oder Papier gestrichen diesen einen glasartigen Ueberzug ertheilt. Man unterscheidet: Kaliwasserglas, Natronwasserglas, Doppelwasserglas und Fixirungswasserglas.

Das Kaliwasserglas erhält man durch Zusammenschmelzen von 45 Th. Quarzpulver, 30 Th. Potasche und 3 Th. Holzkohlenpulver, pulvert die geschmolzene Masse und löst sie durch Kochen in Wasser auf. Der Zusatz von Kohle befördert beim Schmelzen die vollständige Austreibung der Kohlensäure, indem sie diese zu Kohlenoxyd reducirt.

Natronwasserglas wird dargestellt durch Zusammenschmelzen von 45 Th. Quarzpulver, 23 Th. calcinirter Soda und 3 Th. Kohle, oder aus 100 Th. Quarzpulver, 60 Th. calcinirtem Glaubersalz und 15 — 20 Th. Kohle. Auch durch Auflösen von gepulvertem Feuerstein oder Tripel in concentrirter Natronlauge unter einem Drucke von 7 bis 8 Atmosphären wird Natronwasserglas erhalten.

Doppelwasserglas (Kalinatronwasserglas) erhält man entweder durch Zusammenschmelzen von 100 Theilen Quarzpulver, 28 Th. Potasche, 22 Th. calcinirter Soda und 6 Th. Kohle oder durch Mischen von 3 Raumtheilen concentrirter Kaliwasserglaslösung mit 2 Raumtheilen Natronwasserglaslösung.

Behufs der Darstellung des Fixirungswasserglases bereitet man sich zuerst Natronkieselfeuchtigkeit durch Zusammenschmelzen von 3 Theilen calcinirter Soda mit 2 Theilen Quarzpulver und mischt diese mit Kaliwasserglas, das mit Kieselsäure vollständig gesättigt ist.

Das Wasserglas löst sich im feingepulverten Zustande in kochendem Wasser und gibt eine Auflösung, welche im Handel unter dem Namen präparirtes Wasserglas bekannt ist. Man unterscheidet 33grädiges und 66grädiges Wasserglas, womit angezeigt wird, dass Ersteres in 100 Gewichtstheilen 33 Th. festes Wasserglas und 67 Th. Wasser, Letzteres 66 Th. und 34 Th. Wasser enthalte.

Gewerbliche Anwendung.

In den Gewerben findet das Wasserglas vielfache und wichtige Anwendungen. Das Wasserglas dient als Schutzmittel vor Feuersgefahr, gegen die Feuchtigkeit der Luft, vor Oxydation und Verwitterung, indem es in dünnen Schichten auf die verschiedensten Gegenstände aufgetragen, nach dem Trocknen einen glasartigen Ueberzug bildet, der diese vor äusseren Einflüssen schützt.

Man wendet es daher an um Holzwerk, Bedachungen, Tapeten, Leinwand u. dgl. vor dem Verbrennen zu schützen und ferner um Holz, welches dem Einflusse der Witterung ausgesetzt ist oder sich an feuchten Orten befindet, gegen Schwamm und Wurmfrass zu sichern. Zu diesem Zwecke verwendet man für den ersten Anstrich 33grädiges Wasserglas mit der doppelten Menge Regenwasser verdünnt, für die weiteren Anstriche gleiche Theile Wasserglas und Regenwasser, und versetzt die Wasserglaslösung mit irgend einer feuerfesten Körperfarbe, wie Kreide, Thon, Knochenerde u. s. w.

Eine wichtige Anwendung hat das Wasserglas gefunden als Anstrich für Steine und Mörtelwände, zur Verkieselung der Cemente, zum Ueberziehen von Glas- und Porzellanwaaren, zum Anstrich von aus Gyps gefertigten Gegenständen, sowie zur Herstellung von künstlichen Steinen und zur Fabrikation von hydraulischem Kalk. Es wird ferner verwendet als Kitt für Glas und Porcellan, zur Befestigung der Goldblättchen für Buchstaben oder Zeichnungen auf Fensterscheiben und sonstigen Gegenständen aus Glas, sowie zur Herstellung einer bleifreien sehr haltbaren Glasur.

Eine weitere Anwendung findet das Wasserglas zum Ueberziehen von Metallen, um sie vor Oxydation zu schützen und anstatt des Borax zum Löthen, Härten und Schweissen, zu welchem Zwecke man die Schweissstellen mit concentrirter Wasserglaslösung bestreicht, namentlich da, wo die Innigkeit der Schweissung von Wichtigkeit ist.

Das Wasserglas dient ferner in den Färbereien und Zeugdruckereien zum Appretiren der Garne und Zeuge, zum Befestigen der Farben und als Ersatz des Kuhkothbades, zum Befestigen der Farben auf Papier, statt der Seife zum Reinigen der Wäsche, zur Erhaltung der Eier, indem man sie mit Wasserglas überzieht u. s. w.

Stereochromie.

Eine sehr wichtige Anwendung hat das Wasserglas dadurch erhalten, dass man es mit passenden Farben (Metallfarben) gemischt zu Wandgemälden benutzt, wodurch diese vor schädlichen Einflüssen, wie Rauch, saure Dämpfe, starken Temperaturwechsel, Regen, Hagel geschützt sind. Diese neue Art von Frescomalerei, wozu man ausschliesslich das Fixirungswasserglas verwendet, wird Stereochromie genannt.

## Verbindungen des Kaliums mit Schwefel.

Einfach-Schwefelkalium.

Das Kalium bildet mit dem Schwefel viele Verbindungen, von denen die wichtigeren die folgenden sind.

Einfach-Schwefelkalium: KS. Man erhält es als eine zusammengeschmolzene, rothe, krystallinische Masse durch Glühen eines Gemenges von schwefelsaurem Kali mit Kohle. In fein zertheiltem Zustande durch Glühen von 2 Th. schwefelsaurem Kali mit 1 Th. Kienruss bildet es eine schwarze Masse, welche sich an der Luft von selbst entzündet. Solche Körper nennt man Pyrophore, Selbstzünder.

Pyrophore.

Fünffach-Schwefelkalium.

Fünffach-Schwefelkalium: $KS_5$. Leberfarbene Masse, daher der Name Schwefelleber. An der Luft wird sie feucht, riecht nach Schwefelwasserstoff und löst sich in Wasser mit gelber Farbe. Säuren entwickeln aus dieser Lösung Schwefelwasserstoff und fällen gleichzeitig Schwefel in fein zertheilter Gestalt (Schwefelmilch).

Man erhält das Fünffach-Schwefelkalium durch Erhitzen von Einfach-Schwefelkalium mit überschüssigem Schwefel. Erhitzt man gleiche Theile kohlensaures Kali und Schwefel bis zu 250° C. (= 200° R.), so bildet sich unter Entweichen von Kohlensäure ein Gemenge von 5fach-Schwefelkalium, unterschwefligsaurem Kali und Schwefel; erhitzt man aber bis zum Rothglühen, so erhält man ein Gemenge von 5fach Schwefelkalium und schwefelsaurem Kali. Bei noch höherer Temperatur wird auch das 5fach-Schwefelkalium zersetzt, verliert Schwefel und verwandelt sich in 3fach-Schwefelkalium. Setzt man zu obigem Gemenge von kohlensaurem Kali und Schwefel noch Kohle, so bildet sich in der Rothglühhitze nur 5fach-Schwefelkalium. Kocht man Schwefel mit einer Lösung von Kalihydrat, so erhält man eine Auflösung von 5fach-Schwefelkalium und unterschwefligsaurem Kali.

## Haloidsalze des Kaliums.

### Chlorkalium. KCl.

Chlorkalium.

Das Chlorkalium findet sich in der Natur in Quell- und Mineralwassern, im Meerwasser, in Salzsoolen, auch in Pflanzen und Thieren.

Es löst sich unter starker Temperaturerniedrigung in Wasser und krystallisirt aus seiner Auflösung beim Abdampfen in farblosen würfelförmigen Krystallen. In der Rothglühhitze schmilzt es ohne Zersetzung und verdampft in höherer Temperatur.

Man erhält es durch Sättigen einer Auflösung von Kalihydrat oder kohlensaurem Kali mit Chlorwasserstoffsäure. Als Nebenproduct wird es gewonnen bei der Reinigung der Potasche, und bei der Seifenbereitung (Seifensiederfluss). Die Kaliseife wird nämlich durch Chlornatrium abgeschieden, setzt sich hierbei in Natronseife und Chlorkalium um, welches letztere in dem Wasser gelöst bleibt. In grösserer Menge wird es gewonnen aus der Varek-Soda, einer Asche, welche im halbgeschmolzenen Zustande beim Verbrennen von Seepflanzen zurückbleibt.

Das Chlorkalium dient zur Herstellung von Kältemischungen, zur Darstellung von Kalialaun, chlorsaurem Kali, Salpeter aus salpetersaurem Kalk u. s. w.

Bromkalium.

Bromkalium: KBr. Das Bromkalium gleicht dem Chlorkalium. Man erhält es durch Sättigen von Kalihydrat oder kohlensaurem Kali mit Bromwasserstoffsäure und Eindampfen der Lösung.

Man benutzt es in der Photographie zur Bildung von Bromsilber.

## Jodkalium. KJ.

Das Jodkalium findet sich in der Asche von Seepflanzen (Varek- und Kelpsoda), im Meerwasser und gewissen Mineralquellen. Jodkalium.

Es bildet weisse, farblose Krystalle, schmeckt scharf salzig, wird an der Luft feucht und ist in Wasser und Weingeist löslich.

Zur Darstellung des Jodkaliums sind verschiedene Vorschriften gegeben, von denen wir jedoch nur die wichtigsten erwähnen.

Man erhält es durch Sättigen von Kali mit Jodwasserstoffsäure, oder wenn man Jod in Kalilauge löst, das entstandene Gemenge von jodsaurem Kali und Jodkalium eindampft und glüht, wobei das jodsaure Salz sich in Sauerstoff und Jodkalium zersetzt, welches man in Wasser löst und krystallisiren lässt. Nach einem anderen Verfahren bringt man Jod, Eisenfeile und Wasser zusammen, und zersetzt das entstandene Jodeisen mit kohlensaurem Kali; es wird hierbei kohlensaures Eisenoxydul gefällt, während Jodkalium in Lösung bleibt. Auch zersetzt man Jodbarium oder Jodcalcium mit kohlensaurem oder schwefelsaurem Kali. Im ersten Falle wird dann kohlensaurer oder schwefelsaurer Baryt, im zweiten kohlensaurer oder schwefelsaurer Kalk gefällt, in beiden Fällen aber Jodkalium in Wasser gelöst erhalten. Die entstandenen Niederschläge werden getrennt und durch Verdampfen der Lösung das Jodkalium zur Krystallisation gebracht.

Das Jodkalium wird in der Photographie benutzt zur Darstellung des Jodcollodiums, ferner dient es zu Ozonometer (s. Ozon), sowie zur Darstellung anderer Jodverbindungen. Anwendung.

## Natrium. Na.

Das Natrium findet sich in der Natur im freiem Zustande nicht vor, wohl aber in Verbindung mit Chlor als Chlornatrium (Kochsalz) fast in jedem Wasser, namentlich in Salzquellen und im Meerwasser, in festen Massen als Steinsalz. Ausserdem finden sich Natronsalze in der Asche von Pflanzen, die am Meeresufer wachsen, überhaupt sind sie in allen drei Naturreichen sehr verbreitet. Vorkommen.

Im reinen Zustande ist das Natrium ein silberglänzendes Metall. In niedriger Temperatur ist es brüchig, bei + 20° C. (= 16° R.) weich, bei + 60° C. (= 48° R.) knetbar wie Wachs. Bei + 98° C. (= 78,4° R.) schmilzt es, krystallisirt beim Erkalten, verdampft in der Rothglühhitze und lässt sich destilliren. Sein spec. Gewicht ist 0,97. Eigenschaften.

An der Luft oxydirt es sich sehr rasch, verliert dadurch seinen Glanz und verbrennt erhitzt mit gelber Flamme.

Das Natrium zersetzt das Wasser sehr lebhaft schon bei gewöhnlicher Temperatur, vereinigt sich mit dem Sauerstoff desselben, während der Wasserstoff in Freiheit gesetzt, entweicht. Die bei diesem Vorgange entwickelte Wärme schmilzt zwar das Natrium zu einer glänzenden Kugel, die sich rasch auf der Oberfläche des Wassers hin und her bewegt, reicht aber nicht hin, wie dies beim Kalium der Fall, auch den freigewordenen Wasserstoff zu entzünden. Nur dann, wenn die Bewegung des Natriums verhindert wird, wie z. B. wenn man das Natrium auf Fliesspapier in das Wasser legt, wird die Temperatur so erhöht,

dass der Wasserstoff sich entzündet und mit einer Flamme brennt, die durch das in der Flamme verdampfende und verbrennende Natrium gelb gefärbt erscheint. Das gebildete Natriumoxyd löst sich in dem Wasser auf, und ertheilt diesem eine stark alkalische Reaction. Wie das Kalium muss auch das Natrium unter Steinöl aufbewahrt werden.

Darstellung. Die Darstellung des Natriums geschieht auf ganz ähnliche Weise wie jene des Kaliums, indem man ein Gemenge von kohlensaurem Natron, Kreide und Kohle glüht.

Anwendung. Das Natrium dient zur Gewinnung des Aluminiums und wird deshalb im Grossen dargestellt.

### Verbindungen des Natriums mit Sauerstoff.

Natrium u. Sauerstoff. Das Natrium bildet mit Sauerstoff zwei Verbindungen: das Natriumoxyd oder Natron ($NaO$) und das Natriumhyperoxyd ($NaO_2$). Von diesen werden wir jedoch für unsere Zwecke nur das Erste betrachten.

## Natron. NaO.

Natron. Im wasserfreien Zustande lässt sich das Natron wie das Kali darstellen und gleicht diesem fast vollständig.

### Verbindung des Natrons mit Wasser.

## Natronhydrat. NaO,HO.

Natronhydrat und Natronlauge. Das Natronhydrat oder Aetznatron kommt im Handel in festen Massen vor, gleicht in seinem Ansehen dem Kalihydrat, zerfliesst an feuchter Luft zu einer dicken Flüssigkeit, zieht Kohlensäure an und verwandelt sich in kohlensaures Natron. Seine Lösung in Wasser führt den Namen Natronlauge.

Darstellung. Die Natronlauge erhält man durch Zersetzen des kohlensauren Natrons mittelst Kalk, auf die bei Kalihydrat angegebene Weise. Als Nebenproduct wird sie erhalten bei der Darstellung der schwefelsauren Thonerde aus Kryolith und beim Glühen von Braunstein mit salpetersaurem Natron. Aus der Natronlauge erhält man durch Eindampfen bis zur Trockne das Aetznatron in fester Form.

Gewerbliche Anwendung. Das Natronhydrat und die Natronlauge finden in den Gewerben die gleiche Anwendung wie das Kalihydrat und die Kalilauge, und werden, da sie weit billiger und leichter rein darzustellen sind, in den meisten Fällen den letzteren vorgezogen.

### Verbindungen des Natrons mit Säuren.

## Natronsalze.

Natronsalze. Das Natron bildet mit Säuren die Natronsalze. Diese sind in Wasser meist löslich und krystallisirbar. Sie haben eine grosse Neigung Krystallwasser aufzunehmen, verwittern an der Luft und schmelzen beim Erhitzen in ihrem Krystallwasser.

Erkennung derselben. Erkennen lässt sich das Natron und dessen Salze durch antimonsaures Kali, das in ihren Lösungen, wenn sie nicht sauer oder zu sehr verdünnt sind, einen weissen krystallinischen Niederschlag (antimonsau-

res Natron) erzeugt; von den Kalisalzen unterscheiden sie sich, dass sie durch zweifach-Chlorplatin und Weinsäure keinen Niederschlag geben. Der äusseren Löthrohr- oder der Weingeistflamme ertheilen die Natronsalze eine intensiv gelbe Färbung.

### Verbindungen des Natrons mit Schwefelsäure.

Mit Schwefelsäure vereinigt sich das Natron in mehreren Verhältnissen. Von diesen Verbindungen sind zwei von besonderem Interesse, nämlich das neutrale oder schwefelsaure Natron und das saure oder zweifach-schwefelsaure Natron. Natron und Schwefelsäure.

## Schwefelsaures Natron. $NaO,SO_3$.

Das schwefelsaure Natron, auch Glaubersalz genannt, findet sich in der Natur in einigen Mineralien, in vielen Mineralwässern, in den meisten Salzsoolen und in dem Meerwasser. Vorkommen.

In Handel kommt es in grossen, durchsichtigen Krystallen von grossem Wassergehalt, die der Formel $NaO,SO_3 + 10HO$ entsprechen. Es hat einen bitterlich salzigen Geschmack. An der Luft verwittert es unter Wasserverlust und zerfällt in ein weisses Pulver. Beim Erhitzen schmilzt das Salz in seinem Krystallwasser, verliert bei fortgesetztem Erhitzen dieses vollständig und scheidet sich als wasserfreies Salz in Krystallen aus. In Wasser ist es löslich; seine Löslichkeit steigert sich mit der Temperatur, erreicht den höchsten Grad bei $+ 33^0$ C. ($= 26{,}4^0$R.) und nimmt bei gesteigerter Temperatur wieder ab. Aus seiner Lösung krystallisirt das Salz bei einer Temperatur unterhalb $20^0$ C. ($= 16^0$R.) mit 10 Aeq. Wasser, über $33^0$ C. als wasserfreies Salz. Eigenschaften.

Das Glaubersalz wird im Grossen fabrikmässig bei der Sodafabrikation durch Zersetzung von Kochsalz mit Schwefelsäure, bei der Darstellung der Salzsäure, bei der Bereitung der Salpetersäure aus Natronsalpeter, beim Verdampfen der Salzsoolen und des Meerwassers, bei der Salmiakfabrikation und anderen chemischen Processen als Nebenproduct gewonnen. Nach dem Verfahren von Longmaid wird es im Grossen dargestellt, durch Rösten von Schwefelkies oder Kupferkies mit Kochsalz. Hierbei entweicht Chlor und im Rückstand bleibt Glaubersalz, das man durch Auslaugen mit Wasser gewinnt. Darstellung.

Anwendung findet das schwefelsaure Natron bei der Soda- und Glasfabrikation, zur Darstellung des Ultramarins und zu Kältemischungen. Anwendung.

Zweifach-schwefelsaures Natron: $NaO,2SO_3 + 3HO$, wird erhalten, wenn man zu einer Lösung von schwefelsaurem Natron noch so viel Schwefelsäure zusetzt, als es schon enthält. Beim Verdampfen scheidet sich das saure Salz in Krystallen aus, welche beim Erwärmen ihr Wasser und in der Glühhitze ihre Säure abgeben. Man benutzt dieses Verhalten zur Darstellung von rauchender Schwefelsäure. Zweifach-schwefels. Natron.

## Schwefligsaures Natron. $NaO,SO_2 + 7HO$.

Dieses Salz wird krystallisirt erhalten, wenn man durch eine Lösung von kohlensaurem Natron schweflige Säure leitet und zu dieser Lösung noch eben so viel kohlensaures Natron zusetzt, als angewandt wurde. In Wasser ist es leicht löslich. Schwefligsaures Natron.

Gewerbliche Anwendung.

Das schwefligsaure Natron benutzt man zum Bleichen der aus Pokholz (Guajakholz) gefertigten Gegenstände wie Walzen, Rollen, Kegelkugeln u. s. w. sowie in den Papierfabriken als Antichlor, um das von der Bleiche im Papierstoffe zurückgebliebene Chlor und die beim Bleichprocess entstandene Salzsäure zu entfernen.

## Unterschwefligsaures Natron. $NaO,S_2O_2 + 5HO$.

Unterschwefligs. Natron.

Farblose, grosse, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Beim Erhitzen schmilzt es in seinem Krystallwasser und wird bei stärkerem Erhitzen zersetzt.

Um dieses Salz darzustellen, kocht man eine Lösung von schwefligsaurem Natron mit Schwefel. Zu diesem Behufe wird ein Gemisch von Soda und Schwefel geröstet und das Röstproduct in eine Auflösung von Schwefel in Natronlauge eingetragen, bis während des Kochens dieser Flüssigkeit, letztere farblos geworden ist. Hierauf lässt man absetzen und verdampft die klare Lösung in eisernen Pfannen zur Krystallisation, während das im Verlaufe der Verdampfung sich abscheidende Glaubersalz ausgesoggt und zur Fabrikation von Soda verwendet wird. Aus der Lauge scheidet sich das unterschwefligsaure Natron in Krystallen ab.

Gewerbliche Anwendung.

Das unterschwefligsaure Natron findet vielfältige Anwendung. Wegen seiner Eigenschaft mit Silberoxyd ein leicht lösliches Doppelsalz zu bilden und daher Chlor-, Brom- und Jodsilber aufzulösen, benutzt man es zum Fixiren in der Daguerreotypie und Photographie, sowie zum Ausziehen des Chlorsilbers bei der Silbergewinnung. Die Auflösung des Chlorsilbers in diesem Salz dient ferner zum Versilbern von Kupfer und Messing. Auch findet es Anwendung als Beize (Mordant) in der Kattundruckerei und wegen seiner Eigenschaft durch Chlor in schwefelsaures Salz übergeführt zu werden, als Antichlor in der Papierfabrikation, überhaupt um aus gebleichten Stoffen die letzte Menge Chlor zu entfernen.

### Verbindungen des Natrons mit Kohlensäure.

Natron und Kohlensäure.

Die Kohlensäure bildet mit Natron drei Verbindungen, das einfach- anderthalbfach- und zweifach-kohlensaure Natron.

## Einfach-kohlensaures Natron. $NaO,CO_2$.

Vorkommen.

Das kohlensaure Natron oder die Soda findet sich im Wasser kleiner Seen Ungarns und Armeniens, in Mineralwassern, in der Asche gewisser am Meeresstrand wachsender Pflanzen, zuweilen auch als Auswitterung an Mauern

Eigenschaften.

Das kohlensaure Natron hat einen alkalischen Geschmack, schmilzt in der Rothglühhitze, löst sich leicht in Wasser und krystallisirt aus seiner Lösung in der Kälte in grossen, farblosen Krystallen, die der Formel $NaO,CO_2 + 10HO$ entsprechen. Die Krystalle verwittern an der Luft schnell und zerfallen in ein weisses Pulver. Das krystallisirte Salz ist in Wasser leicht löslich; seine Löslichkeit steigert sich bis zu einer gewissen Temperatur und nimmt bei höherer Temperatur wieder ab. So lösen 100 Th. Wasser bei + 14° C. (= 11,2° R.) 60,4 Theile; bei + 36° C. (= 28,8° R.) 833 Theile, während die bei + 104° C.

(= 83,2° R.) siedende Lösung nur noch 445 Theile enthält. Bei einer Temperatur über 100° C. (= 80° R.) schmilzt das Salz in seinem Krystallwasser und liefert Krystalle eines wasserärmeren Salzes, das man auch erhält, wenn man eine gesättigte Lösung des krystallisirten kohlensauren Natrons in der Siedhitze eindampft. Man nennt es Sodasalz ($NaO,CO_2 + HO$), verliert schon bei + 87° C. (= 69,6° R.) sein Wasser vollständig und gibt ein weisses Pulver.

**Darstellung.** Früher wurden an einigen Orten die an Seen und am Meeresstrande wachsenden Pflanzen zur Darstellung von Soda verbrannt. Die nach der Verbrennung zurückbleibende grauweisse, halbgeschmolzene, unreine Masse kommt unter dem Namen rohe natürliche Soda in den Handel. Man unterscheidet: die Barilla, mit 25—30 Proc. kohlensaurem Natron, die Salicorsoda mit 14 Proc., die Blanquettesoda mit 3—8 Proc., die Varek- und Kelpsoda mit sehr geringem Gehalt an kohlensaurem Natron. Diese beiden letztgenannten Sodasorten verwendet man zur Gewinnung des Jods und Broms. **Rohe natürliche Soda.**

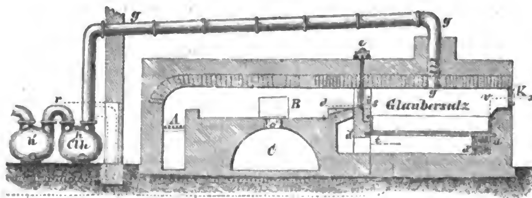
In den sandigen Ebenen Ungarns, wo beim Austrocknen salziger Seen in den Sommermonaten in grosser Menge kohlensaures Natron aus dem Boden auswittert, wird dasselbe wie der Kehrsalpeter gesammelt und durch Auslaugen gewonnen.

**Künstliche Soda.** Durch das Verfahren von Leblanc, nach welchem zuerst in Frankreich Soda auf künstlichem Wege dargestellt wurde, ist die natürliche Soda fast ganz verdrängt worden.

**Leblanc's Verfahren.** Dieses Verfahren, das bis auf die gegenwärtige Zeit in den Sodafabriken fast ausschliesslich Anwendung findet, zerfällt in die Erzeugung von schwefelsaurem Natron aus Kochsalz und Schwefelsäure, und in die Umwandlung des schwefelsauren Natrons in kohlensaures Natron.

Die Erzeugung des schwefelsauren Natrons (Glaubersalz), wobei man Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) als Nebenproduct erhält, wird in Flammenöfen, Fig. 68, vorgenommen. Zu diesem Zwecke werden Koch-

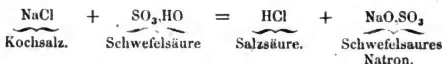
Fig. 68.




salz und Schwefelsäure durch die bei K, v x befindliche Oeffnung in die Pfanne eingetragen und dort durch die heissen Ofengase erhitzt, welche durch die Oeffnung d eintreten, bei d't unter der Pfanne hinstreichen und bei d'u entweder in den Schornstein oder in unterirdische Kanäle entweichen. Das sich entwickelnde salzsaure Gas entweicht durch das Rohr g g und wird von dem in den Vorlagen h h' befindlichen Wasser aufgenommen. Ist die Zersetzung grösstentheils vollendet, so öffnet man den Schieber e, schaufelt die Salzmasse durch die Verbindungsthür i nach der Abtheilung B, wo sie von dem Feuerherd A aus stärker

erhitzt wird, bis sich weder Salzsäure noch Wasser entwickeln. Letztere entweichen mit den Verbrennungsgasen und werden mit diesen zur Heizung der Pfanne verwendet. Das trockene Glaubersalz wird durch die Oeffnung c in den unteren gewölbten Raum C gebracht.

Der Vorgang der Umwandlung des Kochsalzes in Glaubersalz ist folgender:



$$\underbrace{NaCl}_{\text{Kochsalz.}} + \underbrace{SO_3,HO}_{\text{Schwefelsäure}} = \underbrace{HCl}_{\text{Salzsäure.}} + \underbrace{NaO,SO_3}_{\text{Schwefelsaures Natron.}}$$

Die Umwandlung des gewonnenen Glaubersalzes in Soda geschieht durch kohlensauren Kalk (Kreide) und Kohlenpulver. Zu diesem Behufe wird ein inniges Gemenge von 200 Th. Glaubersalz, 210 Th. Kreide und 106 Th. Kohle in den Sodaofen, Fig. 69, durch die Thüre i eingebracht, und auf dem Herde d, durch die vom Feuerherd a b aus, über die Brücke c schlagende Flamme, anfangs schwächer, später so stark erhitzt, dass das Gemenge zum Schmelzen kommt. In diesem Zustande wird die breiige Masse durch die Oeffnung e g fleissig durchgeschafft und sobald die Entwickelung von Kohlenoxyd nachlässt, was man daran erkennt, dass sich keine blaue Flammen auf der Oberfläche der glühenden Masse mehr zeigen, mittelst eiserner Krüken ausgezogen.

Fig. 69.

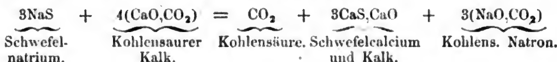


Bei dieser Operation verbrennt zuerst die Kohle auf Kosten des Sauerstoffs des Glaubersalzes und bewirkt die Bildung von Kohlenoxydgas und Schwefelnatrium:



$$\underbrace{3(NaO,SO_3)}_{\text{Glaubersalz.}} + \underbrace{12C}_{\text{Kohle.}} = \underbrace{12CO}_{\text{Kohlenoxyd.}} + \underbrace{3NaS}_{\text{Schwefelnatrium.}}$$

Das entstandene Schwefelnatrium aber wird durch den kohlensauren Kalk unter theilweiser Entweichung von Kohlensäure in kohlensaures Natron und eine unlösliche Verbindung aus Schwefelcalcium und Kalk umgesetzt, wie folgende Gleichung zeigt:



$$\underbrace{3NaS}_{\text{Schwefelnatrium.}} + \underbrace{4(CaO,CO_2)}_{\text{Kohlensaurer Kalk.}} = \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlensäure.}} + \underbrace{3CaS,CaO}_{\text{Schwefelcalcium und Kalk.}} + \underbrace{3(NaO,CO_2)}_{\text{Kohlens. Natron.}}$$

**Rohe Soda.** Die auf diese Weise erhaltene, noch weiche dunkelgraue Masse (rohe Soda), wird in Kuchen geformt und so in den Handel gebracht. Sie enthält neben kohlensaurem Natron, noch unlösliche Kalkverbindungen, schwefelsaures Natron, Chlornatrium, Schwefelcalcium, Schwefeleisen, Kalk, Bittererde, kieselsaure Thonerdeverbindungen und Kohle.

**Gewerbliche Anwendung.** Man benutzt sie, sowie sie im Handel vorkommt, zur Fabrikation von gewöhnlichem Glas, zur Bereitung von Seife, beim Bleichen; muss aber für die meisten Zwecke vorher einer Reinigung unterworfen werden.

**Reinigung d. rohen Soda.** Die Reinigung der rohen Soda geschieht durch Auslaugen mit warmem Wasser, welches dieser alle löslichen Bestandtheile, so das kohlensaure Natron, schwefelsaures Natron, Chlornatrium u. s. w. entzieht, während die Doppelverbindung von Schwefelcalcium und Kalk,

kohlensaurer Kalk, Kohle, Thon und Sand ungelöst zurückbleiben. Als Auslaugegefässe benutzt man viereckige eiserne Behälter, in die siebartig durchlöcherte Blechkästen mit roher Soda gefüllt, eingehängt werden. Die Auslaugekästen werden terassenähnlich neben einander gestellt, durch gebogene Röhren so verbunden, dass das in dem obersten Behälter zufliessende Wasser immer in den zunächst tiefer liegenden abläuft und man zuletzt eine gesättigte Lösung erhält.

Bei dem Auslaugen der rohen Soda erreicht man nicht nur eine Trennung der löslichen Bestandtheile von den unlöslichen, sondern es geht auch ein chemischer Process vor sich, indem der in der rohen Soda stets enthaltene Kalk durch das Wasser in Kalkhydrat umgewandelt, einen Theil des kohlensauren Natrons unter Bildung von kohlensaurem Kalk in Natronhydrat überführt.

Die gesättigte Lösung (Lauge) wird in Bleipfannen zur Trockne verdampft, der Rückstand in einem Flammenofen stark erhitzt, wodurch das Natronhydrat in kohlensaures Natron übergeht, und als Sodasalz in den Handel gebracht. Dieses wird entweder in Wasser aufgelöst und durch Abdampfen der Lösung krystallisirte Soda erhalten, oder es wird in einem Flammenofen scharf ausgetrocknet und stellt dann die calcinirte Soda dar.

Gewerbliche Verwendung der unlöslichen Rückstände.

Der unlösliche Rückstand, welcher nach dem Auslaugen der rohen Soda zurückbleibt und der Röstrückstand des Schwefelkieses bei der Schwefelsäurefabrikation wird zur Anfertigung eines Cements zu künstlichen Steinen, Ziegeln und Ornamente verwendet.

Anderes Verfahren zur Fabrikation von Soda.

In neuerer Zeit wurde in England zur Fabrikation von Soda ein Verfahren eingeführt, welches gegenüber dem Leblanc'schen Verfahren grosse Vortheile gewährt. Dieses Verfahren besteht darin, dass man schwefelsaures Natron mit Eisenoxyd (Rotheisenstein, Hammerschlag) mit Kohlenpulver innig mengt und in einem Flammenofen schmilzt. Die geschmolzene Masse wird ausgeschöpft, nach dem Erstarren in einer Kammer auf eine Art Rost gelegt und Kohlensäure zugeleitet. Letztere erzeugt man durch Verbrennen von Kohks in einem Gebläseofen. Die feste Masse zerfällt bei dieser Behandlung zu Pulver und fällt durch den Rost in den unteren Theil der Kammer. Durch Auslaugen mit Wasser wird diesem Pulver das kohlensaure Natron entzogen, während der unlösliche Rückstand aus Schwefelnatrium, Schwefeleisen und Eisenoxyd bestehend, in Oefen geröstet wird. Die sich hierbei entwickelnde schweflige Säure wird in Bleikammern geleitet zur Darstellung von Schwefelsäure, und der nach dem Rösten gebliebene Rückstand, ein Gemenge von schwefelsaurem Natron und Eisenoxyd, wieder auf's Neue zur Fabrikation von Soda verwendet.

Gewerbliche Anwendung der Soda.

Das kohlensaure Natron dient zum Seifensieden, Bleichen, zur Glasfabrikation, in den Färbereien und in der Kattundruckerei. Ausserdem zur Darstellung anderer chemischer Präparate.

Anderthalbfach-kohlensaures Natron.

**Anderthalbfach-kohlensaures Natron**: $2NaO,3CO_2 + 3HO$. Diese Verbindung findet sich in der Natur in krystallisirtem Zustande. In Aegypten bilden sich während der Regenzeit kleine Seen, die in den wärmeren Monaten austrocknen, dabei krystallinische Massen hinterlassen, welche gesammelt unter dem Namen Trona in den Handel kommen. Als Urao findet sich dieselbe Verbindung auch in Mexico.

## Zweifach-kohlensaures Natron. $NaO,2CO_2 + HO$.

Zweifach-kohlensaures Natron.

Das zweifach-kohlensaure Natron findet sich in vielen Mineralwässern, namentlich in den Säuerlingen und Stahlquellen; in kleiner Menge auch in Quellwassern.

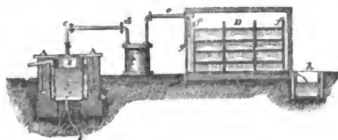
Weisses, etwas krystallinisches Pulver, von mild salzigem, nicht alkalischem Geschmack. Es löst sich in 13 Theilen kaltem Wasser und krystallisirt aus seiner Lösung. Beim Erwärmen, sowie beim Kochen seiner Lösung verliert es 1 Th. seiner Kohlensäure und verwandelt sich in einfach-kohlensaures Natron.

Darstellung.

Das zweifach-kohlensaure Natron bildet sich, wenn man über ein Gemenge von 1 Th. krystallisirtem und 3 Th. entwässertem kohlensaurem Natron Kohlensäure leitet. Letztere wird hierbei von dem einfach-kohlensauren Natron aufgenommen und dadurch in zweifach-kohlensaures Salz verwandelt.

Zur Darstellung im Grossen benutzt man die aus gährenden Flüssigkeiten (Bier, Weine) sich entwickelnde, oder die an manchen Orten der Erde entströmende Kohlensäure; am zweckmässigsten da, wo kohlensäurereiche Mineralquellen zu Tage kommen. Zu diesem Behufe fasst man die Quelle A, Fig. 70, umgibt sie mit einer Mauer und befestigt in dieser eine Glocke B. In letzterer sammelt sich das Kohlensäuregas an, während das Wasser durch eine Röhre abfliesst. Durch das Rohr c d gelangt die Kohlensäure in das Gefäss C, von da in eine Reihe von Kammern D, kommt hier mit dem zu sättigenden kohlensauren Natron, das auf übereinander stehenden, mit Leinwand überzogenen Rahmen f f liegt, in Berührung und wird von diesem aufgenommen. Wird zur Sättigung statt dem oben angeführten Gemenge von wasserfreier und wasserhaltiger Soda, krystallisirtes kohlensaures Natron verwendet, so zerfliesst dieses bei seinem Uebergange in das wasserärmere zweifach-kohlensaure Natron, in seinem Krystallwasser. Man schützt desshalb die unteren Rahmen durch blecherne Dächer von der abtröpfelnden Flüssigkeit und lässt diese durch eine am Boden der Kammer angebrachte Röhre in den Behälter h abfliessen. Das mit Kohlensäure vollkommen gesättigte Salz wird sodann in ähnlichen Kammern, in einem Strome trockenen kohlensauren Gases, welches auf 40° C. (= 32° R.) erwärmt wird, getrocknet.

Fig. 70.



Gewerbliche Anwendung.

Man benutzt es zur Bereitung künstlicher Mineralwasser, zu Brausepulver, zur Darstellung moussirender Getränke und zu den sogenannten Rippoldsauerpastillen; ferner zur Bereitung eines Bades zum Vergolden und Verplatiniren, zum Entschälen der Seide und zum Waschen der Wolle, sowie zur Verbesserung von schal- oder sauergewordenem Bier.

## Salpetersaures Natron. $NaO,NO_5$.

Salpetersaures Natron.

Das salpetersaure Natron oder der Natronsalpeter findet sich in der Natur in grossen Lagern an der Grenze von Peru und Chili, von wo aus er im rohen Zustande unter dem Namen Chilisalpeter nach Europa kommt und einen sehr wichtigen Handelsartikel bildet.

Das rohe Salz stellt weissliche, feuchte, meist gefärbte krystallinische Massen dar und lässt sich durch Auflösen in Wasser und Verdampfen der Lösung reinigen. Das salpetersaure Natron krystallisirt in farblosen Rhomboëdern, daher auch der Name kubischer Salpeter. Die Krystalle bleiben in trockener Luft unverändert, in feuchter Luft aber werden sie feucht. Es löst sich leicht in Wasser und besitzt einen kühlend bitterlichen Geschmack. Künstlich erhält man es durch Zersetzung des kohlensauren Natrons mit Salpetersäure.

Der Natronsalpeter wird statt des Kalisalpeters zur Darstellung der Salpetersäure verwendet. Er dient ferner zur Gewinnung von Kalisalpeter, bei der Fabrikation der Schwefelsäure, zur Darstellung des Glaubersalzes, des kohlensauren Natrons und als Düngemittel. Seine Verwendung zur Pulverfabrikation musste wieder verlassen werden, da ein aus Natronsalpeter erzeugtes Pulver sich weniger rasch entzündet und viel leichter aus der Luft Feuchtigkeit anzieht. Die Mutterlauge beim Reinigen des rohen Chilisalpeters enthält Jod und wird zur Gewinnung des letzteren benutzt. Anwendung.

### Verbindungen des Natrons mit Phosphorsäure.

Die gewöhnliche Phosphorsäure bildet mit Natron drei verschiedene Salze, nämlich: ein neutrales, ein basisches und ein saures Salz. Natron und Phosphorsäure.

## Phosphorsaures Natron. $(2NaO,HO),PO_5 + 24HO$.

(Neutrales phosphorsaures Natron).

Wasserhelle, in Wasser leicht lösliche Krystalle. An der Luft verwittern sie schnell und verlieren beim Erhitzen ihr Krystallwasser. Phosphors. Natron.

Man erhält dieses Salz, entweder durch Sättigung von reiner Phosphorsäure mit hohlensaurem Natron oder durch Zersetzung einer Lösung von saurem phosphorsaurem Kalk mit einem kleinen Ueberschuss von kohlensaurem Natron und Eindampfen der Flüssigkeit zur Krystallisation.

Das gewöhnliche phosphorsaure Natron benutzt man in der Zeugdruckerei, sowie zur Darstellung anderer phosphorsaurer Salze. Gewerbliche Anwendung.

Dreibasisch-phosphorsaures Natron: $3NaO,PO_5 + 24HO$. Diese Verbindung wird erhalten, wenn man eine Lösung des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons mit Natronhydrat versetzt und zur Krystallisation eindampft. Basisches Salz.

Zweifach-phosphorsaures Natron: $NaO,2HO,PO_5 + 2HO$. Man erhält es durch Zusatz von Phosphorsäure zu einer Lösung von phosphorsaurem Natron, Verdampfen der Flüssigkeit und Krystallisiren. Diese Verbindung findet als Aetzbeize in der Zeugdruckerei Anwendung. Saures Salz.

Pyrophosphorsaures Natron: $2NaO,PO_5 + 10HO$. Erhitzt man gewöhnliches phosphorsaures Natron bis es in der Rothglühhitze schmilzt, so verliert es sämmtliches Wasser. Löst man die geschmolzene Masse in Wasser, so krystaliisirt aus der Lösung pyrophosphorsaures Natron in farblosen Krystallen. Pyrophosphorsaures Natron.

Metaphosphorsaures Natron: $NaO,PO_5$. Wird das zweifach-phosphorsaure Natron erhitzt, so verliert es sein Wasser und es bleibt metaphosphorsaures Natron, als ein wasser- Metaphosphorsaures Natron.

helles, in Wasser leicht lösliches an der Luft zerfliessliches Glas zurück.

Arsenigsaures Natron.

Arsenigsaures Natron: $NaO,AsO_3$. Die arsenige Säure bildet mit Natron ein Salz, welches wie das Kalisalz zu erhalten ist. Man benutzt das arsenigsaure Natron zur Herstellung einer Beize in der Färberei.

## Unterchlorigsaures Natron. $NaO,ClO$.

Unterchlorigsaures Natron.

Das unterchlorigsaure Natron ist in fester Form nicht bekannt. Seine Lösung ist eine gelblich grüne, chlorartig riechende, stark bleichend wirkende Flüssigkeit.

Sie bildet sich wie die Lösung des unterchlorigsauren Kalis durch Einleiten von Chlorgas in eine Auflösung von kohlensaurem Natron, oder indem man Chlorkalk mit Wasser auszieht und die Flüssigkeit mit kohlensaurem oder schwefelsaurem Natron behandelt. Im ersten Falle enthält die Auflösung unterchlorigsaures Natron und Chlornatrium; im zweiten scheidet sich kohlensaurer oder schwefelsaurer Kalk ab, während unterchlorigsaures Natron gelöst bleibt.

Gewerbliche Anwendung.

Die unterchlorigsaure Natronlösung unter dem Namen Labarraque'sche Flüssigkeit bekannt, dient zu den gleichen Zwecken (Bleichflüssigkeit, Fleckwasser) wie die Javelle'sche Lauge, namentlich auch zum Bleichen der Ziegenfelle. Ausserdem benutzt man eine solche Lösung die durch kohlensaures Natron stark alkalisch ist zur Entfernung von Tintenflecken auf Papier und da sie die verschiedenen Tinten (Alizarin- und Gallustinte) mehr oder weniger leicht und vollständig entfernt zur Unterscheidung zweier Tinten bei Fälschungen von Werthpapieren, Documenten u. s. w.

### Verbindungen des Natrons mit Borsäure.

Natron und Borsäure.

Die Borsäure vereinigt sich mit Natron und bildet damit verschiedene Salze. Von diesen ist das wichtigste, das zweifach-borsaure Natron.

## Zweifach-borsaures Natron. $NaO,2BoO_3$.

Vorkommen.

Das zweifach-borsaure Natron, gewöhnlich Borax genannt, findet sich natürlich in dem Wasser einiger Seen China's, Thibets und anderen Theilen Asiens und setzt sich aus diesem beim Verdunsten des Wassers ab. In diesem rohen Zustande, beschmiert mit einer fettigen Substanz, kommt es unter dem Namen Tinkal in den Handel.

Tinkal.

Der Tinkal wird durch Behandlung mit Kalkwasser oder Natronlauge von dieser fettartigen Substanz befreit, durch Auflösen in Wasser und Krystallisiren gereinigt. Man nennt dies das Raffiniren (raffinirter Borax). Die Raffinirung des rohen Borax wurde früher in Venedig vorgenommen, daher der Name venetianischer Borax. Im Handel findet sich das borsaure Natron als gewöhnlicher und als octaëdrischer Borax.

Borax. (Prismatischer Borax).

Der gewöhnliche Borax, $NaO,2BoO_3 + 10HO$ bildet farblose grosse Krystalle, welche an der Oberfläche verwittern und dann matt und weisslich werden. Er ist geruchlos, von süsslich salzigem, alkalischem Geschmack und löst sich in Wasser zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit auf. Beim Erhitzen bläht er sich auf unter Verlust

seines Krystallwassers (gebrannter Borax), schmilzt in höherer Temperatur zu einer durchsichtigen, dicken Flüssigkeit, lässt sich in diesem Zustande in Fäden ausziehen und erstarrt beim Erkalten zu einem farblosen Glase (Boraxglas).

Der meitse im Handel vorkommende Borax wird jetzt durch Sättigen der natürlichen Borsäure aus den Lagunen Toskanas, mit kohlensaurem Natron oder Aetznatron erzeugt. Aus der Lösung, welche man vorher durch Absetzen klärt, erhält man den Borax in Krystallen, die durch Auflösen in siedendem Wasser und Umkrystallisiren gereinigt werden. Lässt man den Borax aus seiner Lösung bei einer Temperatur zwischen + 79° und 56° C. (= 63,2° und 44,8° R.) krystallisiren, so erhält man den octaëdrischen Borax, $NaO,2BoO_3 + 5HO$. In den Boraxfabriken wird derselbe erhalten, indem man die Lösungen krystallisiren lässt und sobald die Temperatur auf + 56° C. (= 44,8° R.) gesunken, die Mutterlauge schnell durch Oeffnen von Hähnen entfernt, da unter 55° C. (= 44° R.) schon gewöhnlicher Borax krystallisirt. Im Handel kommt der octaëdrische Borax unter dem Namen calcinirter Borax, Juwelierborax vor.

Borax aus Borsäure.

Octaëdrischer Borax.

Der Borax dient zum Löthen der Metalle, besonders von Gold- und Silberwaaren. Das Löthen d. h. die Vereinigung zweier Metallstücke geschieht dadurch, dass man zwischen diese ein anderes Metall oder eine leicht schmelzbare Legirung (Loth) legt, welches beim Erhitzen schmilzt, ohne dass bei dieser Temperatur das zu löthende Metall selbst schmilzt. Die Löthung kann aber nur dann gelingen, wenn die zum Löthen bestimmten Metallstücke ganz rein sind; sie wird verhindert wenn das Metall, wie es häufig der Fall ist, sich beim Erhitzen oxydirt. Der Borax, welcher beim Erhitzen schmilzt, überzieht das Metall, schützt dasselbe vor der Einwirkung der Luft, löst das gebildete Oxyd auf und reinigt seine Oberfläche; daher die Anwendung des Borax beim Löthen der Metalle.

Gewerbliche Anwendung.

Der Borax bildet einen Bestandtheil der Masse zur Fabrikation künstlicher Edelsteine (Strass), einiger Glassorten und Emails, sowie von Glas- und Porzellanfarben. Er wird benutzt zur Glasur der feinen Fayence und Thonwaaren, als Flussmittel bei der Schmelzung von Erzen und ist der Hauptbestandtheil von Erner's Schweisspulver für Stahl und Eisen. Dieses Pulver wird bereitet, indem man ½ Pfund Borax, 2 Loth Salmiak und 2 Loth gelbes Blutlaugensalz in Wasser auflöst und zur Trockne verdampft. Der Borax dient ferner zum Entschälen der Seide, und als Beizmittel in der Zeugdruckerei und Färberei. Mit Schellak (1 Th. Borax und 5 Th. Schellak) gibt er einen in kochendem Wasser löslichen Firniss, zum Steifen der Hüte.

In der Chemie benutzt man ihn bei Löthrohrversuchen zum Auflösen der Metalloxyde, um aus der Färbung des Glases die verschiedenen Metalle von einander zu erkennen.

## Kieselsaures Natron.

Das kieselsaure Natron ist wie das kieselsaure Kali ein Bestandtheil vieler Mineralien und des Glases. Alles von dem kieselsauren Kali Gesagte gilt auch für diese Verbindung. Seine Auflösung in Wasser haben wir bereits unter dem Namen Natronwasserglas kennen gelernt.

Kieselsaures Natron.

## Haloidsalze des Natriums.

Die wichtigste der Verbindungen des Natriums mit den Salzbildnern ist die des Natriums mit Chlor, das Chlornatrium.

## Chlornatrium. NaCl.

Vorkommen.

Das Chlornatrium (Kochsalz) kommt in der Natur in sehr grosser Menge vor. Es findet sich in fester Form als Steinsalz in mächtigen Lagern; gelöst in beträchtlicher Menge in dem Meerwasser, den Salzsoolen, fast in allen Mineral- und Quellwassern, sowie in vielen Pflanzen.

Eigenschaften.

Das Kochsalz krystallisirt in Würfeln, ist farblos, besitzt einen rein salzigen Geschmack und löst sich in kaltem und warmem Wasser in gleicher Menge. An der Luft bleibt es trocken, wird aber feucht, wenn es mit anderen zerfliesslichen Salzen (Chlorcalcium, Chlormagnesium) verunreinigt ist. Die Krystalle schliessen gewöhnlich etwas Wasser ein, weshalb sie beim Erhitzen oder wenn man sie auf glühende Kohlen wirft, zerspringen (verknistern). In der Rothglühhitze schmilzt es und verdampft in noch höherer Temperatur.

Steinsalz.

Steinsalz. Das Steinsalz findet sich in der Natur meist gemengt mit Gyps und Thon oft sehr mächtige Lager bildend. Sind diese sehr mächtig, so wird das Steinsalz bergmännisch gewonnen. Die bedeutendsten Steinsalzlager sind die von Wilhelmsglück bei Hall in Württemberg, bei Wieliczka in Polen, zu Cardona in Spanien und in England.

Zuweilen ist das Steinsalz rein, farblos und als solches verwendbar, häufig aber ist es gelb, röthlich oder bräunlich gefärbt und muss vor seiner Benutzung durch Auflösen und Umkrystallisiren gereinigt werden. Die Auflösung geschieht in der Grube selbst, indem man Höhlungen (Salzkammern) ausarbeitet und Wasser zuleitet, oder man bringt Bohrlöcher in die Lager und füllt diese mit Wasser. In beiden Fällen löst nun das Wasser im Innern der Erde das Salz auf und wird als gesättigte Kochsalzlösung zum Versieden durch Pumpen zu Tage gefördert (künstliche Salzsoolen).

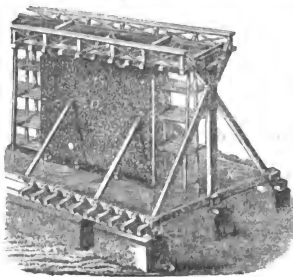
Künstliche Salzsoolen.

Natürliche Salzsoolen.

An manchen Orten dringen unterirdische Wasser zu den Steinsalzlagern und bilden die natürlichen Salzsoolen (Salzquellen). Diese sind aber nicht immer mit Kochsalz gesättigt, weil sich ihnen, auf ihrem Wege aus dem Inneren der Erde bis sie zu Tage kommen, noch andere Quellen von süssem Wasser beimischen.

Gradiren der Soole.

Fig. 71.



Da die Salzsoolen meistens nicht so mit Kochsalz gesättigt sind, dass das Eindampfen in Pfannen über Feuer mit Vortheil sogleich geschehen könnte, so wird zuerst ein Theil des Wassers durch freiwilliges Verdampfen an der Luft entfernt; sie werden gradirt. Dies geschieht in den Gradirwerken, Fig. 71. Die Gradirhäuser bestehen aus einem Balkengerüste, deren Zwischenräume mit einer Lage von Dornen D (Schwarz- oder Schlehdorn) ausgefüllt sind.

Im oberen Theile des Gerüstes ist ein Behälter A für die aufgepumpte Soole, während unter der Dornenlage ein Behälter K für die gradirte Soole angebracht ist. Aus dem oberen Behälter tröpfelt die Soole durch Oeffnungen auf die Dornenlage und kommt durch das langsame Herabtröpfeln vielfach mit der Luft in Berührung. Hierdurch bezweckt man einestheils die Verdampfung von Wasser und anderntheils die Ausscheidung der schwerlöslichen fremden Salze, welche die Dornen mit einer Salzkruste den Dornenstein überziehen, der vorzüglich Gyps, ausserdem noch kohlensauren Kalk, Bittererde und Eisenoxyd enthält. Die an Kochsalz reichere Soole fliesst von den Dornen in den unteren Behälter ab und wird wenn nöthig wieder gradirt. Ist die Soole hinreichend gesättigt, was man durch wiederholtes Gradiren zu erreichen sucht, so wird sie aus dem unteren Behälter durch Pumpen in die Sudpfannen der Siedehäuser gebracht, in welchen das Versieden der Lauge in grossen flachen Pfannen von Eisenblech ausgeführt wird. Die Verdampfung des Wassers geschieht bei lebhaftem Feuer bis zur beginnenden Krystallisation des Kochsalzes, die sich durch Ausscheidung kleiner Krystalle auf der Oberfläche zu erkennen gibt. Hierbei scheiden sich Unreinigkeiten und verschiedene fremde Salze aus, die theils als Schaum und Schlamm herausgezogen, theils sich am Boden der Pfanne als Pfannenstein absetzen. Man nennt dies das Stören. Sobald sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Salzkruste zeigt, beginnt die Periode des Soggens. Man mässigt das Feuer, lässt die Temperatur auf etwa 80° C. (= 64° R.) sinken und vermittelt so durch langsam voranschreitende Verdampfung die Bildung grösserer Krystalle. Die ausgeschiedenen Kochsalzkrystalle werden herausgekrückt und nachdem die Mutterlauge abgetröpfelt, auf Hürden in eigenen Trockenstuben, in welche heisse Luft strömt, die in neben und unter den Feuerungen der Siedepfannen liegenden Röhren erhitzt wird, getrocknet.

Versieden der Soole.

Das Stören.

Das Soggen.

Die Mutterlaugen, werden theils zur Darstellung geringerer Sorten von Kochsalz (Gewerbesalz, Viehsalz) verwendet, theils dienen sie wie die anderen Siedeabfälle, der Schlamm, der Schaum, der Pfannenstein, als werthvolle Produkte zur Gewinnung von Glaubersalz und Bittersalz.

Meersalz.

Meersalz. Das Meerwasser ist eine Auflösung verschiedener Salze, von denen das Kochsalz das vorherrschende ist. Der Rückstand, welchen das Meerwasser beim Verdampfen hinterlässt, hat an allen Stellen des Meeres nahezu dieselbe Zusammensetzung, dagegen ist die Gesammtmenge der Salze, welche im Wasser gelöst sind etwas abweichend und hängt von örtlichen Verhältnissen ab. So beträgt z. B. die Menge der festen Bestandtheile in 100 Thln. Meerwasser aus dem atlantischen Ocean 3,552, dem Mittelmeer 3,765, der Nordsee 3,471 Theile.

In dem trockenen Rückstande des Meerwassers hat man gefunden: 78,2 Proc. Chlornatrium, 1,7 Proc. Chlorkalium, 9,2 Proc. Chlormagnesium, 5,9 Proc. schwefelsaure Bittererde und 4,5 Proc. schwefelsauren Kalk; in kleiner Menge Brommagnesium, Kieselsäure, kohlensauren Kalk, Eisen- und Thonerdesalze, Jod- und Fluormetalle, salpetersaure, borsaure und phosphorsaure Salze, Ammoniak, so wie Spuren von Blei, Kupfer, Silber u. s. w.

Das Meersalz wird in warmen Gegenden, z. B. an den Küsten des Mittelmeeres und des atlantischen Oceans in den sogenannten Salzgärten durch freiwillige Verdunstung des Meerwassers gewonnen. Die Salzgärten sind grosse flache Behälter, in welche das Meerwasser mittelst einer Schleuse abgelassen wird. Durch Verdunsten des Wassers

scheidet sich das Salz in Krystallen aus, wird herausgekrückt, die Mutterlauge aber, wenn man sie nicht zur Gewinnung anderer Salze weiter verarbeitet, gewöhnlich unbenutzt in das Meer abgelassen. Das Salz lässt man mit Stroh bedeckt einige Zeit an der Luft liegen, wobei das Chlormagnesium und das Chlorcalcium zerfliesen und indem sie sich in den Boden ziehen, so grösstentheils entfernt werden.

In kalten Ländern z. B. an den Ufern des weissen Meeres, lässt man einen Theil des Wassers als Eis abscheiden, entfernt dieses, und gewinnt aus der zurückgebliebenen Flüssigkeit, welches alles Salz gelöst enthält durch Verdampfen in Pfannen das Meersalz.

An Orten, wo sich unreines Steinsalz in der Nähe des Meeres findet, löst man es in Meerwasser auf und erhält auf diese Weise eine salzreichere Lösung, aus welcher man durch Verdampfen des Wassers Kochsalz gewinnt.

Das Meersalz ist unreiner als das Kochsalz, besitzt je nach seinen verschiedenen Verunreinigungen eine verschiedene Farbe und daher öfters ein graues oder röthliches Ansehen.

Gewerbliche Anwendung des Kochsalzes.

Das Chlornatrium findet eine ausgedehnte Anwendung. Man bedient sich desselben bei der Fabrikation des Glases, zum Glasiren der Töpferwaaren, zur Bereitung des Chloraluminiums in der Weissgerberei, beim Schwitzen der Häute in der Rothgerberei, zum Aussalzen der Seife, zum Conserviren von Schiffsbauholz und Eisenbahnschwellen und zum Klären trüben Bieres.

Asserdem dient es zur Darstellung des Chlors, der Salzsäure, des Glaubersalzes, der Soda, des Salmiaks, zur Gewinnung des Silbers, und ferner als Würze der Speisen und des Futters, sowie als Schutzmittel vor Fäulniss, wenn man Fleisch, Fische, Pflanzen und Butter längere Zeit geniessbar erhalten will.

## Alkalimetrie.

Alkalimetrie.

Unter Alkalimetrie oder Alkalimessung versteht man jenes Verfahren, durch welches man den Gehalt der Potasche an kohlensaurem Kali und den der Soda an kohlensaurem Natron ermittelt. Es sind nämlich in der Potasche und in der Soda nur das kohlensaure Kali oder Natron, welche allein den Handelswerth beider Körper bedingen, während die ihnen beigemengten fremden Salze, werthlos sind. Die Ermittlung dieser kann auf zwei Wegen geschehen.

Nach dem einen Verfahren löst man eine abgewogene Menge des zu untersuchenden kohlensauren Alkali in destillirtem Wasser, versetzt die Lösung mit etwas Lackmustinktur, lässt so lange verdünnte Schwefelsäure oder eine Lösung von Oxalsäure von bestimmten Gehalte aus einer graduirten Glasröhre (Burette) zufliessen, bis die Flüssigkeit zwiebelroth erscheint und berechnet aus der Menge der verbrauchten Säure die Menge des Alkalisalzes.

Nach dem anderen Verfahren übergiesst man eine abgewogene Menge des zu untersuchenden Alkalisalzes mit überschüssiger Schwefelsäure und berechnet aus dem durch die entweichende Kohlensäure entstandenen Gewichtsverlust, die Menge des in der Probe enthaltenen kohlensauren Kali oder Natron.

# Lithium. Li.

Das Lithium ist ein seltenes Metall. Es findet sich als Oxyd, verbunden mit Kieselsäure oder Phosphorsäure in einigen Mineralien, so wie in einigen Mineralquellen. Vorkommen.

Das Lithium ist silberweiss, ziemlich zähe und lässt sich zu Draht ausziehen. Bei + 180° C. (= 144° R.) schmilzt es, ist aber in der Rothglühhitze nicht flüchtig. An der Luft läuft es gelblich an und verbrennt über seinen Schmelzpunkt erhitzt mit sehr intensivem weissem Licht. Auf Wasser geworfen oxydirt es sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas, ohne zu schmelzen. Eigenschaften.

Die merkwürdigste Eigenschaft ist sein geringes spec. Gewicht (0,59); es schwimmt auf Steinöl und ist das leichteste aller Metalle.

Das Lithium wird aus dem geschmolzenen Chlorlithium durch Einleiten eines galvanischen Stromes dargestellt. Darstellung.

## Verbindungen des Lithiums.

Lithiumoxyd oder Lithion: LiO. Das Lithion ist nur als Hydrat (LiO,HO) bekannt und stellt in diesem Zustande eine weisse krystallinische Masse dar. Lithium und Sauerstoff.

Es bildet sich, wenn Lithium auf Wasser geworfen wird und löst sich dann in diesem auf. Dargestellt wird es entweder aus dem kohlensauren Lithion, wie Kali oder Natron durch Zersetzung mit Kalkhydrat, oder durch Zersetzen des schwefelsauren Lithions mit Baryt.

Chlorlithium, LiCl: krystallisirt und zerfliesst an feuchter Luft. Anwendung findet es in der Feuerwerkerei und in der Photographie. Lithium und Salzbildner.

Jodlithium, LiJ: zerfliessliche Krystalle. Man verwendet es in der Photographie.

## Verbindungen des Lithions mit Säuren.

# Lithionsalze.

Lithionsalze.

Mit den Säuren bildet das Lithion die Lithionsalze. Diese sind meist farblos, und grossentheils in Wasser löslich.

Die Lithionsalze ertheilen der Flamme des Weingeistes eine carminrothe Farbe, daher ihre Anwendung in der Feuerwerkerei. Erkennung derselben.

Kohlensaures Lithion: $LiO,CO_2$. Weisses in 100 Thln. Wasser lösliches Pulver. In der Rothglühhitze schmilzt es, und erstarrt beim Erkalten zu einer porzellanartigen Masse. Man benutzt es zu Feuerwerken.

Schwefelsaures Lithion: $LiO,SO_3$ + aq. Glänzende, in Wasser leicht lösliche Krystalle.

Salpetersaures Lithion: $LiO,NO_5$. Zerfliessliches, in Wasser und Weingeist sehr leicht lösliches Salz.

Phosphorsaures Lithion: $3LiO,PO_5$ + aq. Krystallinisches, sehr schwerlösliches Pulver.

## Anhang zu den Alkalimetallen.

Das Ammoniak, eine Verbindung von Stickstoff und Wasserstoff, haben wir bereits Seite 39 kennen gelernt, reagirt stark alkalisch, ver-

einigt sich mit Säuren zu neutralen Salzen und zeigt in seinem Verhalten eine grosse Aehnlichkeit mit Kali und Natron.

Das Ammoniak verbindet sich nicht mit einfachen Stoffen, dagegen vereinigt es sich direct mit den Wasserstoff- und Sauerstoffsäuren zu Salzen. Alle Ammoniaksalze der Sauerstoffsäuren enthalten ein Aeq. Wasser, das ihnen ohne Zersetzung des Salzes nicht entzogen werden kann.

Aus diesem Verhalten ist die Annahme gerechtfertigt, dass in diesen Salzen nicht das Ammoniak ($NH_3$) die Rolle der Basis spielt, sondern eine Verbindung von Ammoniak mit Wasser ($NH_3HO$). Man betrachtet daher das wasserhaltige Ammoniak als das Oxyd eines zusammengesetzten, wenn auch noch nicht dargestellten, Metalls des Ammoniums ($NH_4$) und bezeichnet das chlorwasserstoffsaure Ammoniak, statt $NH_3HCl$ als Chlorammonium $NH_4Cl$.

## Ammonium. $NH_4$.

Ammonium.

Das Ammonium ein zusammengesetzter Körper konnte bis jetzt in isolirtem Zustande nicht dargestellt werden, sondern nur in Verbindung mit Quecksilber als Ammoniumamalgam. Diese Verbindung wird erhalten, wenn man Kaliumamalgam (Kalium und Quecksilber) mit einer Lösung von Chlorammonium übergiesst. Hierbei erhält man Chlorkalium das sich löst und Ammoniumamalgam als bleigraue, weiche Masse. Letzteres zerfällt an der Luft bald in Quecksilber, in Ammoniak und Wasserstoffgas.

### Verbindungen des Ammoniumoxyds mit Säuren.

## Ammoniaksalze.

Ammoniaksalze.

Alle Ammoniaksalze mit Sauerstoffsäuren sind Ammoniumoxydsalze. Sie sind farblos, wenn die Säure ungefärbt ist, krystallisirbar, schmecken salzig, und lösen sich leicht in Wasser. In der Hitze verflüchtigen sie sich entweder unzersetzt, oder unter Zersetzung.

Erkennung derselben.

Erkannt werden die Ammoniaksalze an folgendem Verhalten: mit Kalihydrat oder Kalkhydrat zusammengebracht, entwickeln sie schon bei gewöhnlicher Temperatur, mehr aber beim Erhitzen, Ammoniak in Gasgestalt; dies kann leicht an seinem charakteristischen Geruch und an den weissen Nebeln von Salmiak erkannt werden, die sich bilden, wenn man einen mit Chlorwasserstoffsäure befeuchteten Glasstab in die Nähe bringt. In ihren Lösungen bewirkt Chlorplatin einen gelben Niederschlag (Platinsalmiak), der beim Glühen weisse Salmiakdämpfe entwickelt und metallisches Platin hinterlässt. (Unterschied von Kalisalzen). Das empfindlichste Erkennungsmittel für freies Ammoniak und dessen Salze, insbesondere zur Nachweisung derselben im Regenwasser ist Einfach-Chlorquecksilber, indem eine Flüssigkeit, welche nur Spuren jener Base enthält, mit diesem noch eine deutliche weisse Trübung hervorbringt.

### Verbindungen des Ammoniumoxyds mit Schwefelsäure.

Ammoniumoxyd und Schwefelsäure.

Man kennt zwei Verbindungen der Schwefelsäure mit Ammoniumoxyd; ein neutrales und ein saures Salz.

## Schwefelsaures Ammoniumoxyd. $NH_4O,SO_3$.

(Schwefelsaures Ammoniak.)

Das schwefelsaure Ammoniak findet sich natürlich in kleiner Menge in vulkanischen Gegenden als Mascagnin. Es krystallisirt wie das Kalisalz, löst sich in 2 Theilen kaltem und 1 Th. kochendem Wasser. Beim Erhitzen wird es zersetzt, indem Wasser und Stickstoffgas entweicht und schwefligsaures Ammoniumoxyd ($NH_4O,SO_2$) sublimirt. Schwefelsaures Ammoniak.

Man erhält das schwefelsaure Ammoniak durch Sättigen von Ammoniakflüssigkeit mit Schwefelsäure, im Grossen durch Zersetzen des kohlensauren Ammoniaks mit Gyps. Als Nebenproduct aus dem ammoniakhaltigen Theerwasser der Leuchtgasfabriken, indem man dieses erhitzt und das sich entwickelnde Ammoniak in verdünnte Schwefelsäure leitet. Auch aus gefaultem Harn wird schwefelsaures Ammoniak gewonnen. Zu diesem Behufe wird das durch die Fäulniss des Harns entstandene kohlensaure Ammoniak in eigenen Destillationsapparaten erhitzt, verflüchtigt, und indem man es in verdünnte Schwefelsäure leitet, in schwefelsaures Ammoniak übergeführt. Durch Abdampfen der Lösungen wird dann das Salz in Krystallen erhalten. Darstellung.

Eine Auflösung von 1 Th. schwefelsaurem Ammoniak in 10 Thln. Wasser benutzt man um gewebte baumwollene und leinene, leicht feuerfangende Stoffe vor Entflammung zu schützen. Dieses Salz schützt derartige Stoffe vor Entflammung am besten, ertheilt den Geweben einen schönen Glanz, können aber nicht gebügelt werden, weil das heisse Eisen an denselben haftet und Rostflecke erzeugt. (S. a. wolframs. Natron). Gewerbliche Anwendung.

Ausserdem dient es zur Darstellung von Ammoniakflüssigkeit, Salmiak, kohlensaurem Ammoniak, und zur Fabrikation von Ammoniakalaun.

Zweifach-schwefelsaures Ammoniumoxyd: $NH_4O,SO_3 + HOSO_3$. Durch Zusatz von Schwefelsäure zu dem neutralen Salz kann man diese Verbindung krystallisirt erhalten. Zweifach-schwefels. Ammoniak.

## Salpetersaures Ammoniumoxyd. $NH_4O,NO_5$.

(Salpetersaures Ammoniak.)

Das salpetersaure Ammoniak findet sich nach Gewittern in geringer Menge im Regenwasser, und wird erhalten, wenn man Ammoniakflüssigkeit oder eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak mit Salpetersäure sättigt, eindampft und krystallisiren lässt. Salpeters. Ammoniak.

Die Krystalle lösen sich sehr leicht in Wasser unter starker Kälteerzeugung, schmelzen schon in niedriger Temperatur und zersetzen sich bei stärkerem Erhitzen in Wasser und Stickstoffoxydul (s. S. 37). Auf glühende Kohlen geworfen, verpufft es mit röthlicher Flamme, daher der frühere Name, flammender Salpeter.

In neuerer Zeit verwendet man es zur Darstellung von künstlichem Eis.

### Verbindungen des Ammoniumoxyds mit Phosphorsäure.

Phosphorsaures Ammoniumoxyd: $HO,2NH_4O,PO_5$. Grosse farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Man erhält sie, wenn man eine Auflösung des sauren phosphorsauren Kalks mit kohlensaurem Ammoniak sättigt, und die Flüssigkeit zur Krystallisation eindampft. Phosphors. Ammoniak.

**Saures phosphorsaures Ammoniumoxyd:** $2HO,NH_4O,PO_5$. Setzt man zu einer Lösung des vorhergehenden Salzes noch so viel Phosphorsäure als es schon enthält, so erhält man beim Abdampfen das saure Salz in Krystallen.

Phosphors. Natron-Ammoniak. **Phosphorsaures Natron-Ammoniumoxyd:** $HO,NH_4O,NaO,PO_5 + 8HO$. Dieses Salz findet sich im Harn der Menschen und der fleischfressenden Thiere, und wurde früher durch Abdampfen von faulendem Harn erhalten. Es bildet farblose, durchsichtige Krystalle, welche in Wasser löslich sind, an der Luft verwittern, beim Erwärmen ihr Krystallwasser verlieren und beim Glühen unter Verlust von Ammoniak und ihres sämmtlichen Wassergehalts in metaphosphorsaures Natron übergehen. Man stellt es dar durch Vermischen gesättigter Lösungen von phosphorsaurem Natron und phosphorsaurem Ammoniak, und Eindampfen zur Krystallisation.

Gewerbliche Anwendung. Unter dem Namen Phosphorsalz findet es bei Löthrohrversuchen wie der Borax häufige Anwendung, und wird wie das phosphorsaure Ammoniak zum Tränken der Gespinnstfasern um sie vor rascher Verbrennung zu schützen, benutzt.

### Verbindungen des Ammoniumoxyds mit Kohlensäure.

Ammoniak und Kohlensäure. Das Ammoniak (Ammoniumoxyd) verbindet sich mit der Kohlensäure in verschiedenen Verhältnissen, nämlich zu neutralem-anderthalbfach- und zweifach-kohlensaurem Ammoniak. Von diesen Salzen findet jedoch nur das $1^1/_2$fach-kohlensauure Ammoniak in den Gewerben Anwendung.

## Anderthalbfach-kohlensaures Ammoniumoxyd. $2NH_4O,3CO_2$.

(Kohlensaures Ammoniak.)

Kohlens. Ammoniak. Das reine kohlensaure Ammoniak des Handels bildet farblose, durchscheinende, harte, weisse, leicht verwitternde Krystallmassen von starkem Geruch nach Ammoniak (Riechsalz). In Wasser ist es leicht löslich. An der Luft oder in schlecht verschlossenen Gläsern verliert es Ammoniak und verwandelt sich in zweifach-kohlensaures Ammoniak. In der Wärme verflüchtigt es sich vollständig und unzersetzt.

Darstellung. Man erhält es im reinen Zustande durch Sublimation eines Gemenges von 1 Th. Salmiak (Chlorammonium) mit Kreide (kohlensaurer Kalk). Im Kleinen benutzt man hierzu gläserne Retorten mit gläsernen Vorlagen, im Grossen irdene oder gusseiserne Retorten mit Vorlagen von Steingut. Beim Erhitzen des Gemenges entweichen zuerst Ammoniak, später sublimirt kohlensaures Ammoniak, das sich in der Vorlage ansammelt und Chlorcalcium bleibt in der Retorte zurück. Den Vorgang wird folgende Gleichung versinnlichen:



$$\underbrace{3(NH_4Cl}_{\text{Salmiak.}} + \underbrace{3(CaO,CO_2)}_{\text{Kreide.}} = \underbrace{NH_4O}_{\text{Ammoniak.}} + \underbrace{2NH_4O,3CO_2}_{\text{Kohlens. Ammoniak.}} + \underbrace{3CaCl.}_{\text{Chlorcalcium.}}$$

Auch durch Sublimation von schwefelsaurem Ammoniak mit Kreide und durch Destillation von gefaultem Harn wird kohlensaures Ammoniak gewonnen; als Nebenprodukt bei der Gasbereitung.

Hirschhornsalz. Bei der trockenen Destillation von stickstoffhaltigen Körpern wie Horn, Klauen, Hufe, Thierhäute, Fleisch u. s. w. erhält man ein durch

brenzliche Oele verunreinigtes, braungefärbtes, übelriechendes kohlensaures Ammoniak, das sogenannte Hirschhornsalz.

Das unreine kohlensaure Ammoniak verwendet man als Fleckwasser, zum Lösen von Fett; rein dient es in der Zucker- und Lebkuchenbäckerei zum Auftreiben des Teiges. Gewerbliche Anwendung.

Ausserdem benutzt man das erstere zur Fabrikation des Salmiaks, des schwefelsauren Ammoniaks, des Ammoniakalauns, zum Ausziehen von Flechtenfarbstoffen u. s. w.

## Haloidsalze des Ammoniums.

### Chlorammonium. $NH_4Cl$.

Das Chlorammonium, gewöhnlich Salmiak genannt, findet sich in der Natur in den Kratern der Vulkane, in Spalten und Höhlungen der Lava. Salmiak.

Der Salmiak ist eine farblose krystallinische Masse, bildet im Handel runde, gewölbte durchscheinende Kuchen, von scharf salzigem unangenehmem Geschmack. Er löst sich in 2,7 Thln. kaltem und in seinem gleichen Gewicht kochendem Wasser; auch in Weingeist ist er ein wenig löslich. Aus seiner heissen wässrigen Lösung krystallisirt er beim Erkalten in federartigen Krystallen. Beim Erhitzen verdampft er unverändert in weissen Dämpfen und verdichtet sich zu einem lockeren weissen Pulver.

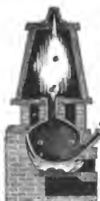
Der Salmiak bildet sich bei der trockenen Destillation kochsalzhaltiger organischer Körper und wurde in früherer Zeit aus Aegypten zu uns gebracht, wo er aus dem Kameelmist dargestellt wurde. In Aegypten ist das Holz selten, daher verwenden die Bewohner dieses Landes den getrockneten Kameelmist als Brennmaterial. Beim Verbrennen desselben scheidet sich in den Rauchfängen salmiakhaltender Russ ab, den man sammelt und in grossen Glaskolben, Fig. 72, erhitzt. Hierbei verdampft der Salmiak und verdichtet sich im oberen Theile des Kolbens. Nach erfolgter Sublimation werden die Gläser zerschlagen und so ein Salmiak erhalten, der in der Regel eine grauweisse bis braune Farbe besitzt. Darstellung.

Fig. 72.



In Europa erhält man jetzt den meisten Salmiak zum Theil als Nebenprodukt aus dem kohlensauren oder schwefelsauren Ammoniak. Das Theerwasser der Gasbeleuchtungsanstalten enthält neben anderen Verbindungen vorzugsweise kohlensaures Ammoniak, welches man mit Chlorwasserstoffsäure sättigt und dadurch in Chlorammonium überführt. Beim Glühen thierischer Substanzen zur Darstellung des Blutlaugensalzes, erhält man ebenfalls kohlensaures Ammoniak, das in Wasser aufgesammelt, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt wird. Auch im faulenden Harn findet sich kohlensaures Ammoniak, verflüchtigt sich mit Wasser beim Destilliren und kann durch Salzsäure in Salmiak übergeführt werden. Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Lösung wird verdampft und der so gewonnene Salmiak durch Sublimation gereinigt. Salmiak aus kohlens. Ammoniak.

Die Sublimation des Salmiaks geschieht in eisernen oder thönernen Kesseln a, Fig. 73, in welche durch die Röhre b die zu sublimirende Masse eingetragen wird. Die Platte d, die mit einem Vorstoss c verbunden ist, schliesst das Ganze und mündet in das Verdichtungsgefässe aus Reinigung durch Sublimation.


Fig. 73.

Thonplatten, in dessen Mitte sich eine Oeffnung befindet, um dem sich anfangs entwickelnden Wasserdampf einen Ausweg zu verschaffen. Nach beendigter Sublimation werden die Platten auseinander genommen, der Salmiakkuchen ausgehoben und durch Abhobeln von anhängenden Unreinigkeiten befreit.

Salmiak aus schwefels. Ammoniak.

An manchen Orten wird der Salmiak aus schwefelsaurem Ammoniak dargestellt, indem man das kohlensaure Salz zuerst in schwefelsaures überführt und dieses durch Kochsalz zersetzt. Zu diesem Behufe filtrirt man kohlensaures Ammoniak haltende Flüssigkeiten (Theerwasser) durch eine dicke Schicht von Gyps (schwefelsaurer Kalk). Hierbei bildet sich unlöslicher kohlensaurer Kalk, während schwefelsaures Ammoniak in Lösung bleibt. Die Flüssigkeit wird etwas eingedampft, mit Kochsalz versetzt, zur Trockne verdampft und geglüht. Beim Glühen der trockenen Masse sublimirt Salmiak und im Rückstand bleibt schwefelsaures Natron.

Gewerbliche Anwendung.

Der Salmiak dient beim Verzinnen und Verzinken des Kupfers, Eisens und Messings, zum Löthen, zur Bereitung eines Eisenkitts (2 Th. Salmiak, 1 Th. Schwefelblumen und 60 Th. feine Eisenfeilspäne mit Wasser und etwas Essig oder eine kleine Menge verdünnter Schwefelsäure), sowie in der Kattundruckerei und Farbenfabrikation.

Ausserdem dient der Salmiak zur Darstellung der Ammoniakflüssigkeit (Salmiakgeist) des kohlensauren Ammoniaks, zur Gewinnung des Platins und zur Fabrikation des Platinschwamms.

Bromammonium.

Bromammonium: $NH_4Br$. Weisses, in Wasser lösliches Salz. Man erhält es durch Sättigung der Aetzammoniakflüssigkeit mit Bromwasserstoffsäure und Verdampfen der Lösung im Wasserbad zur Trockne, oder durch Sublimation eines Gemenges von 2 Thln. schwefelsaurem Ammoniak mit 3 Thln. Bromkalium.

Anwendung findet das Bromammonium in der Photographie zur Bereitung von Bromcollodium.

Jodammonium.

Jodammonium: $NH_4J$. Weisse, würfelförmige Krystalle. Es ist in Wasser und Weingeist leicht auflöslich. An der Luft zersetzt es sich sehr leicht, zerfliesst und wird gelblich; muss daher, wie auch das Bromammonium, in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden. Man erhält das Jodammonium, indem man Jodwasserstoffsäure mit Aetzammoniakflüssigkeit oder kohlensaurem Ammoniak sättigt und die erhaltene Flüssigkeit bei gelinder Wärme zur Krystallisation verdampft. Am besten, besonders für photographische Zwecke, wenn man gleiche Aequivalente von reinem Jodkalium und reinem schwefelsaurem Ammoniak, jedes für sich in möglichst wenig kochendem destillirtem Wasser löst, beide Lösungen mischt und nach dem Erkalten ungefähr 10 Proc. Weingeist zusetzt. Nach etwa 12stündigem Stehen ist alles gebildete schwefelsaure Kali abgeschieden, während das gebildete leichtlösliche Jodammonium in Auflösung bleibt, aus welcher dann beim Verdampfen das gewünschte Präparat krystallisirt.

Das Jodammonium dient zur Darstellung von Jodcollodium in der Photographie.

## Verbindungen des Ammoniums mit Schwefel.

chwefelammonium.

Schwefelammonium: $NH_4S$. Ein Raumtheil Schwefelwasserstoffgas und zwei Raumtheile Ammoniakgas vereinigen sich bei niederer

Temperatur zu farblosen Krystallen von Einfach-Schwefelammonium. In Lösung erhält man es, wenn man Aetzammoniakflüssigkeit in zwei gleiche Theile theilt, den einen mit Schwefelwasserstoff sättigt und dann den anderen hinzufügt. An der Luft gibt diese Verbindung die Hälfte ihres Ammoniaks ab und geht in die nächstfolgende Verbindung über.

Das Einfach-Schwefelammonium verbindet sich mit Sulfosäuren zu Schwefelsalzen.

Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium.

Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium: $NH_4S,HS$. Diese Verbindung erhält man in farblosen Krystallen, wenn man in eine wasserfreie weingeistige Ammoniaklösung trockenes Schwefelwasserstoffgas leitet. Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser. In wässeriger Lösung wird es erhalten durch Sättigung von Ammoniakflüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas und findet so in den chemischen Laboratorien als Reagens zur Erkennung und Unterscheidung gewisser Metalle häufige Anwendung.

An der Luft wird die farblose Flüssigkeit gelb, indem sich der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs zu Wasser oxydirt, während eine höhere Schweflungsstufe des Ammoniums, das Zweifach-Schwefelammonium ($NH_4S_2$) entsteht.

# B. Erdalkalimetalle.

## Barium. Ba.

Vorkommen. Das Barium findet sich in der Natur nur als Oxyd in Verbindung mit Schwefelsäure und Kohlensäure.

Eigenschaften. Gelbliches, etwas dehnbares, schwer schmelzbares Metall. Sein spec. Gewicht ist 4,0. An der Luft oxydirt es sich schnell, zersetzt das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur, und entwickelt daraus Wasserstoffgas.

Darstellung. Man erhält es durch die Wirkung des electrischen Stromes aus dem Bariumoxydhydrat.

### Verbindungen des Bariums mit Sauerstoff.

Barium und Sauerstoff. Das Barium bildet mit Sauerstoff zwei Oxyde, das Bariumoxyd oder den Baryt, BaO, und das Bariumhyperoxyd, $BaO_2$.

## Baryt. BaO.

Baryt. In der Natur findet sich der Baryt in Verbindung mit Schwefelsäure und Kohlensäure, als schwefelsaurer und kohlensaurer Baryt.

Der wasserfreie Baryt ist eine graulich weisse, poröse, sehr schwer schmelzbare Masse.

Man gewinnt ihn durch heftiges Glühen des kohlensauren Baryts, der seine Kohlensäure verliert und Baryt zurücklässt. Glüht man ein Gemenge von kohlensaurem Baryt mit Kohle, so erreicht man bei geringerer Hitze denselben Zweck, weil die Kohle die Kohlensäure in Kohlenoxydgas verwandelt und dadurch ihre Abscheidung beschleunigt. In diesem Falle erhält man aber ein Gemenge von Baryt mit Kohle, was in so fern ohne Nachtheil ist, wenn man den ersteren durch Behandeln mit Wasser als Lösung verwenden will. Zweckmässiger wird der Baryt erhalten durch Glühen von salpetersaurem Baryt in einer Porcellanretorte, wobei salpetrige Säure und Sauerstoffgas entweichen. Auch aus dem natürlich vorkommenden schwefelsauren Baryt lässt sich Baryt darstellen, indem man den ersteren durch Glühen mit Kohle in Schwefelbarium verwandelt, dieses durch kochendes Wasser auszieht und die Lösung mit Salpetersäure versetzt, wobei Schwefelwasserstoffgas entweicht. Durch Abdampfen der Lösung erhält man dann salpeter-

sauren Baryt in Krystallen, den man durch Glühen in wasserfreien Baryt überführt.

### Verbindung des Baryts mit Wasser.

## Barythydrat. BaO,HO.

Der Baryt vereinigt sich mit Wasser sehr leicht unter bedeutender Erhitzung, die sich bis zum Glühen steigern kann und zerfällt dabei zu einem weissen Pulver, dem Barythydrat. Es löst sich in 20 Thln. kaltem und in 2 Thln. kochendem Wasser zu einer farblosen, alkalisch reagirenden Flüssigkeit. Seine Auflösung führt den Namen Barytwasser. Aus seiner gesättigten Lösung scheiden sich Krystalle (BaO,9HO) aus, welche beim Erhitzen ihr Krystallwasser (8 Aeq.) verlieren und Hydrat als eine schmelzende, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse, die kein Wasser mehr abgibt, zurücklassen. Barythydrat. Barytwasser.

Man stellt das Barythydrat aus dem Schwefelbarium dar, indem man die Lösung desselben mit Kupferoxyd kocht, wobei sich Schwefelkupfer bildet, welches sich abscheidet, während das Barythydrat sich beim Erkalten der abfiltrirten Lösung in Krystallen abscheidet.

Den Baryt und sein Hydrat benutzt man in den Zuckerfabriken zur Abscheidung des krystallisirbaren Zuckers aus der Melasse, indem der Baryt die Eigenschaft besitzt, mit Zucker eine in Wasser unlösliche Verbindung (Zucker-Baryt) zu bilden, die durch Kohlensäure in Zucker und kohlensaurem Baryt zerlegt wird. Anwendung des Baryts

Ausserdem findet es als Barytwasser in den chemischen Laboratorien häufige Verwendung.

## Bariumhyperoxyd. $BaO_2$.

Grauweisses Pulver. Beim Glühen verliert es einen Theil seines Sauerstoffs und verwandelt sich in Baryt. Mit Wasser bildet es ein weisses Hydrat und verwandelt sich beim Kochen unter Entwickelung von Sauerstoffgas in Barythydrat. Bariumhyperoxyd.

Das Bariumhyperoxyd wird erhalten, wenn man trockenes Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft über glühenden wasserfreien Baryt leitet.

Es kann zur Darstellung von Sauerstoffgas (s. S. 16) benutzt werden; auch dient es zur Bereitung von Wasserstoffhyperoxyd (s. S. 30).

### Verbindungen des Baryts mit Säuren.

## Barytsalze.

Der Baryt bildet mit Säuren die Barytsalze. In Wasser sind sie meist unlöslich, lösen sich aber, mit Ausnahme des schwefelsauren Baryts, in verdünnter Salz- und Salpetersäure auf. Sie sind farblos, und werden beim Glühen meist zersetzt. Der Baryt, sowie alle löslichen Barytsalze sind starke Gifte. Barytsalze.

Der Hauptcharakter der Barytsalze ist, dass aus ihren Lösungen durch Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze der Baryt vollständig als schwefelsaurer Baryt gefällt wird, und der entstandene Niederschlag in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich ist. Die meisten Barytsalze ertheilen der Flamme des Weingeists eine gelblichgrüne Färbung. Erkennung derselben.

Die wichtigsten Barytsalze sind folgende:

## Schwefelsaurer Baryt. $BaO,SO_3$.

Schwefels. Baryt.

Der schwefelsaure Baryt findet sich in der Natur in ziemlich grossen Lagern krystallisirt unter dem Namen Schwerspath. Er ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich. Künstlich wird er erhalten durch Fällen eines löslichen Barytsalzes mittelst Schwefelsäure oder eines schwefelsauren Salzes, in Gestalt eines weissen, geruch- und geschmacklosen Pulvers.

Gegenwärtig wird der schwefelsaure Baryt fabrikmässig gewonnen und aus dem natürlich vorkommenden schwefelsauren oder kohlensauren Baryt dargestellt. Aus dem Schwerspath wird er erhalten, wenn man diesen feingepulvert mit Kohle glüht, das entstandene Schwefelbarium auflöst, und die Lösung durch Chlorwasserstoffsäure zerlegt, wobei das Schwefelbarium unter Entweichen von Schwefelwasserstoffgas in Chlorbarium übergeführt wird. Aus der Lösung des Chlorbariums wird alsdann durch Schwefelsäure oder schwefelsaures Natron, schwefelsaurer Baryt gefällt. So wird auch aus dem natürlichen kohlensauren Baryt durch Lösen desselben in Chlorwasserstoffsäure und Fällen der Lösung mit Schwefelsäure oder durch Lösen von kohlensaurem Baryt in mit Schwefelsäure versetzter Salzsäure, schwefelsaurer Baryt dargestellt. Als Nebenproduct erhält man ihn bei der Darstellung vieler chemischer Präparate.

Der schwefelsaure Baryt wird als sogenanntes Permanentweiss, Barytweiss (Blanc-fixe), gewöhnlich mit Wasser in Teigform (Blanc-fixe en pâte) in den Handel gebracht. Man unterscheidet zwei Sorten; die eine aus dem Schwerspath ist stets säurehaltig, während die andere aus dem kohlensauren Baryt dargestellte, säurefrei, schöner, glänzender weiss und daher werthvoller ist.

Gewerbliche Anwendung.

Das Permanentweiss oder Barytweiss (künstlicher schwefelsaurer Baryt) benutzt man als Wasserfarbe bei der Papier-, Tapeten- und Kartenfabrikation; als Malerfarbe mit Wasserglas, Leimwasser oder Kleister angerieben in der Zimmermalerei und für Stuccaturarbeiten, statt des an der Luft gelbwerdenden Bleiweisses. Als Oelfarbe kann es allein nicht verwendet werden, da es mit Oel nicht trocknet; diesem Uebelstande kann dadurch abgeholfen werden, dass man etwas Kalk zusetzt. Man verwendet es ferner zum Appretiren leiner und baumwollener Zeuge, zu Lackfarben und zur Darstellung von Milchglas und Email. Mit Leimwasser zur Reinigung der Gypsfiguren und als Zusatz zu vulkanisirtem Kautschuk behufs der Herstellung von Kegel- und Billardkugeln.

## Schwefligsaurer Baryt. $BaO,SO_2$.

Schwefligs. Baryt.

Man erhält dieses Salz durch wechselseitige Zersetzung von essigsaurem Baryt und schwefligsaurem Natron.

Gegenwärtig wird es in der Papierfabrikation theils als sog. Antichlor, theils als wirkliches Lumpensurrogat angewendet und wird zu diesem Zwecke im Grossen dargestellt.

## Salpetersaurer Baryt. $BaO,NO_5$.

Salpeters. Baryt.

Farblose, durchsichtige, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Beim

Erhitzen schmilzt er leicht und hinterlässt beim Glühen Baryt, indem die Salpetersäure ausgetrieben wird.

Man erhält ihn durch Auflösen von kohlensaurem Baryt in Salpetersäure, oder durch Zersetzung des Schwefelbariums mit Salpetersäure.

Den salpetersauren Baryt verwendet man zur Darstellung des reinen Baryts; als Reagens zur Erkennung der Schwefelsäure, und in der Feuerwerkerei zur Bereitung eines grünen Feuers. (58 Th. salpeters. Baryt, 13 Th. Schwefel, 6 Th. chlorsaures Kali und 2 Th. Kohle). Anwendung.

## Chlorsaurer Baryt. $BaO,ClO_5$.

Wasserhelle, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Verpufft mit brennbaren Körpern sehr heftig. Beim Erhitzen entwickelt er Sauerstoffgas. Wird erhalten durch Sättigung von wässriger Chlorsäure mit Barytwasser, oder kohlensaurem Baryt. Chlorsaurer Baryt.

Der chlorsaure Baryt ertheilt den Flammen eine grüne Farbe von grosser Schönheit, daher seine Verwendung in der Feuerwerkerei. Anwendung.

## Kohlensaurer Baryt. $BaO,CO_2$.

Der kohlensaure Baryt kommt in der Natur krystallisirt, unter dem Namen Witherit vor. Künstlich dargestellt ist er ein weisses, geruch- und geschmackloses, in Wasser fast unlösliches Pulver. In Wasser, welches freie Kohlensäure enthält, ist er jedoch leichter löslich. Bei Weissglühhitze schmilzt er, und verliert seine Kohlensäure. Kohlensaurer Baryt.

Man stellt ihn dar, indem man eine Auflösung von salpetersaurem Baryt oder Chlorbarium mit einem kohlensauren Alkali fällt.

Der kohlensaure Baryt dient zur Darstellung des Baryts und anderer Barytverbindungen; zur Fabrikation von Krystall- und Spiegelglas; ferner bei chemischen Untersuchungen zum Aufschliessen von Mineralien; in England als Rattengift. Anwendung.

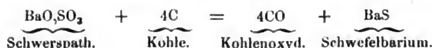
### Verbindungen des Bariums mit Schwefel.

Der Schwefel verbindet sich mit dem Barium in mehreren Verhältnissen.

## Schwefelbarium. BaS.

Das rohe Schwefelbarium ist eine weisse oder gelbliche, oder durch beigemengte Kohle, schwärzliche Masse. An der Luft entwickelt es Schwefelwasserstoff. Schwefelbarium.

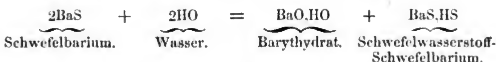
Wird erhalten, wenn man feingepulverten Schwerspath mit Kohle mengt, das Gemenge mit Oel zu einem Teige anmacht und die Masse in einem thönernen Tiegel zum Rothglühen erhitzt. Beim Glühen von Schwerspath mit Kohle wird sowohl der Sauerstoff des Baryts, als auch der Sauerstoff der Schwefelsäure durch die Kohle als Kohlenoxydgas weggeführt, und Schwefelbarium gebildet, denn:



$$\underbrace{BaO,SO_3}_{\text{Schwerspath.}} + \underbrace{4C}_{\text{Kohle.}} = \underbrace{4CO}_{\text{Kohlenoxyd.}} + \underbrace{BaS}_{\text{Schwefelbarium.}}$$

Das zugesetzte Oel bewirkt eine innigere Berührung zwischen Schwerspath und Kohle, wird in der Hitze zersetzt und hinterlässt Kohle, die zugleich reducirend wirkt.

Der geglühte Rückstand gibt mit kochendem Wasser behandelt eine gelbliche Lösung, von einer höheren Schweflungsstufe des Bariums herrührend, aus welcher sich beim Erkalten farblose Krystalle abscheiden, bestehend aus einem Gemenge von Barythydrat und Schwefelwasserstoff-Schwefelbarium, denn:




Durch Kochen des Einfach-Schwefelbariums werden die höheren Schweflungsstufen des Bariums erhalten. Man benutzt das Einfach-Schwefelbarium zur Darstellung von Barythydrat und der meisten Barytsalze.

## Haloidsalze des Bariums.

### Chlorbarium. BaCl.

*Chlorbarium.* Das Chlorbarium scheidet sich aus seiner Lösung in farblosen, wasserhaltigen Krystallen (BaCl + 2HO) ab. Es besitzt einen herben, bitteren Geschmack, verliert in gelinder Wärme sein Wasser und schmilzt in der Rothglühhitze. In Wasser ist es leicht löslich.

Man erhält das krystallisirte Chlorbarium durch Auflösen von kohlensaurem Baryt in Chlorwasserstoffsäure, oder durch Sättigung einer Auflösung von Schwefelbarium mit Chlorwasserstoffsäure und Abdampfen.

Im Grossen wird es jetzt fabrikmässig gewonnen, indem man Schwerspath mit Kohle und Chlormangan (Rückstand bei der Chlorbereitung in den Chlorkalkfabriken) zusammenschmilzt. Es bildet sich hierbei Kohlenoxyd und Kohlensäure, welche entweichen, Chlorbarium und unlösliches Schwefelmangan. Durch Auslaugen mit Wasser wird ersteres als lösliches Salz getrennt und durch Verdampfen der Lösung in Krystallen erhalten.

Auch mit Brom, Jod und Fluor geht das Barium Verbindungen ein.

*Gewerbliche Anwendung.* Das Chlorbarium dient mit etwas Salzsäure als Kesselstein verhinderndes Mittel, und in der Wollfärberei zur Erzeugung von Sächsischblau.

Ausserdem benutzt man es zur Darstellung anderer Barytpräparate, und vorzugsweise als Reagens zur Erkennung der Schwefelsäure und der schwefelsauren Salze.

## Strontium. Sr.

*Vorkommen.* Das Strontium kommt in der Natur wie das Barium nur als Oxyd in Verbindung mit Kohlensäure und Schwefelsäure vor.

*Eigenschaften.* Das Strontium ist gelb gefärbt, oxydirt sich leicht, hat ein spec. Gewicht von 2,5, und zeigt in seinen Verbindungen die grösste Aehnlichkeit mit dem Barium.

Man gewinnt das Strontium durch Zersetzung des Chlorstrontiums mittelst des electrischen Stroms.

### Verbindungen des Strontiums mit Sauerstoff.

Mit dem Sauerstoff bildet das Strontium zwei Verbindungen, ein Oxyd und ein Hyperoxyd. Strontium u. Sauerstoff.

Strontiumoxyd oder Strontian: SrO. Der Strontian, das Oxyd des Strontiums ist eine poröse, graulichweisse Masse. Man stellt ihn auf ähnliche Weise wie den Baryt aus dem natürlich vorkommenden kohlensauren und schwefelsauren Strontian, oder durch Glühen des salpetersauren Strontians dar. Strontian.

Mit Wasser verbindet sich das Strontiumoxyd unter Erhitzung zu Hydrat, SrO,HO, welches sich in Wasser löst, und sich aus seiner Lösung in Krystallen (SrO,9HO) abscheidet. Beim Erwärmen verlieren die Krystalle ihr Krystallwasser (8 Aeq.) und Strontianhydrat bleibt zurück, das sein Wasser selbst bei stärkerem Erhitzen nicht verliert. Strontianhydrat.

Wie das Hydrat des Baryts aus dem Schwefelbarium, so wird auch das Hydrat des Strontians aus dem Schwefelstrontium dargestellt.

Strontiumhyperoxyd: $SrO_2$. Krystallinische Blättchen. Wird erhalten, wenn Wasserstoffhyperoxyd mit gelöstem Strontianhydrat zusammenkommen. Strontiumhyperoxyd.

### Verbindungen des Strontians mit Säuren.

## Strontiansalze.

Die Strontiansalze stimmen in ihren allgemeinen Eigenschaften mit den Barytsalzen überein. Strontiansalze.

Aus ihren Lösungen werden die Strontiansalze durch Schwefelsäure oder ein schwefelsaures Salz wie die Barytsalze weiss gefällt (schwefelsaurer Strontian). Sie unterscheiden sich aber von letzteren dadurch, dass sie durch chromsaures Kali nicht gefällt werden, während die Barytsalze einen gelben Niederschlag geben. Charakteristisch für die Strontianverbindungen ist, dass sie der Flamme brennender Körper eine karminrothe Färbung ertheilen. Erkennung derselben.

## Salpetersaurer Strontian. $SrO,NO_5$.

Der salpetersaure Strontian krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur in wasserfreien, grossen, farblosen Oktaëdern; bei niedriger Temperatur in anderer Krystallform mit 5 Aeq. Krystallwasser, $SrO,NO_5 + 5HO$. In Wasser ist er leicht löslich. Salpetersaurer Strontian.

Man stellt ihn wie den salpetersauren Baryt aus kohlensaurem oder schwefelsaurem Strontian dar.

Benutzt wird dieses Salz in der Feuerwerkerei zur Darstellung von Rothfeuer. Hierzu verwendet man eine Mischung von 40 Thln. salpetersaurem Strontian, 13 Thln. Schwefelblumen, 10 Thln. chlorsaurem Kali und 4 Thln. Schwefelantimon. Rothes Feuer.

## Kohlensaurer Strontian. $SrO,CO_2$.

In der Natur findet sich der kohlensaure Strontian krystallisirt als Strontianit. Künstlich dargestellt, indem man eine Lösung von salpetersaurem Strontian mit kohlensaurem Natron fällt, ist er ein weisses in Wasser sehr schwer lösliches Pulver. Kohlensaurer Strontian.

## Schwefelsaurer Strontian. $SrO,SO_3$.

Schwefelsaurer Strontian.

Der schwefelsaure Strontian kommt in der Natur krystallisirt unter dem Namen Cölestin vor. Künstlich dargestellt, durch Vermischen einer Lösung eines Strontiansalzes mit einer Lösung eines schwefelsauren Salzes bildet er ein weisses, in Wasser etwas lösliches Pulver.

## Haloidsalze des Strontiums.

Von den Verbindungen des Strontiums mit Salzbildnern ist die wichtigste das Chlorstrontium.

## Chlorstrontium. SrCl.

Chlorstrontium.

Das Chlorstrontium ist ein in Wasser leicht lösliches, an der Luft zerfliessliches, auch in Weingeist lösliches Salz. Aus seiner wässerigen Lösung krystallisirt es in langen Nadeln mit 6 Aeq. Wasser und hat die Formel: SrCl,6HO.

Man erhält es durch Auflösen von kohlensaurem Strontian oder Schwefelstrontium in Chlorwasserstoffsäure, und wird wegen seiner Löslichkeit in Weingeist zur Erzeugung rother Flammen benutzt.

## Calcium. Ca.

Vorkommen.

Das Calcium ist ein in der Natur in sehr grosser Menge und Verbreitung vorkommendes Metall. Sein Oxyd, der Kalk, bildet in Verbindung mit Kohlensäure und Schwefelsäure ausgedehnte Schichten und grosse Lager; mit Kieselsäure verbunden einen Hauptbestandtheil vieler Mineralien. Kalksalze finden sich stets in der Ackerkrume und gelöst in den meisten Wassern. Der Kalk ist daher ein nie fehlender Bestandtheil der Pflanzen und Thiere, indem aus dem Wasser und der Ackerkrume die Kalkverbindungen in die Pflanzen gelangen und durch diese und das Wasser den Thieren zugeführt werden. Die Pflanzenasche enthält kohlensauren, phosphorsauren und schwefelsauren Kalk; die Eierschalen, die Schalen der Muscheln, die Korallen bestehen grösstentheils aus kohlensaurem Kalk, und die Knochen der Thiere enthalten viel Kalk in Verbindung mit Phosphorsäure und Kohlensäure.

Eigenschaften.

Das Calcium ist hellgelb, sehr glänzend, dehnbar, und zeigt einen hakigen Bruch. Sein spec. Gewicht ist 1,58. In trockener Luft bleibt es einige Zeit blank, oxydirt sich in feuchter Luft rasch, entwickelt in Berührung mit Wasser Wasserstoffgas und verwandelt sich in Kalkhydrat. In der Glühhitze schmilzt es und verbrennt an der Luft mit grossem Glanze.

Darstellung.

Man erhält das Calcium aus dem geschmolzenem Chlorcalcium durch Zersetzung desselben mittelst des elektrischen Stromes, wobei es in Form von geschmolzenen Kügelchen abgeschieden wird. Auch soll es durch heftiges Glühen von Jodcalcium mit Natrium erhalten werden.

### Verbindungen des Calciums mit Sauerstoff.

Calcium und Sauerstoff.

Mit Sauerstoff vereinigt sich das Calcium zu Calciumoxyd und zu Calciumhyperoxyd. Von diesen ist das erstere wegen seinem täglichen Gebrauch in den Gewerben, die wichtigste Verbindung.

## Kalk. (Calcinmoxyd) CaO.

Kalk.

Das Calciumoxyd, gewöhnlich Kalk, auch Aetzkalk genannt, ist im reinen Zustande eine weisse, poröse, leicht zerreibliche Masse, meistens aber durch verschiedene Beimengungen von graulich gelber Farbe. Er besitzt einen alkalischen Geschmack, ein spec. Gewicht von 2,3 und bleibt selbst bei sehr hoher Temperatur unverändert.

Zerfallen des Kalks.

An der Luft zieht der Kalk Wasser und Kohlensäure an und zerfällt dabei zu Pulver (zerfallener Kalk). Um dieses zu verhüten, werden kleine Mengen frisch gebrannten Kalks am besten aufbewahrt, wenn man die einzelnen Stücke mit einem Paraffinüberzug versieht, indem man sie in geschmolzenes Paraffin taucht. Beim Gebrauche wird alsdann der Ueberzug abgekratzt und das Paraffin durch Ausschmelzen wieder gewonnen.

Gebrannter Kalk.

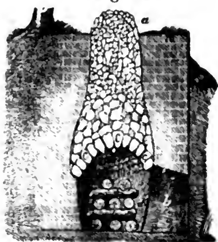
Man stellt den Kalk durch Glühen von natürlich vorkommendem kohlensaurem Kalk dar, wobei die Kohlensäure entweicht, und verwendet hierzu, wenn für chemische Zwecke reiner Kalk erhalten werden soll, isländischen Kalkspath oder cararischen Marmor.

Kalkbrennerei.

Wegen der ausgedehnten Anwendung des gebrannten Kalks, wird dieser im Grossen durch Glühen von Kalksteinen in den Kalköfen dargestellt. Diese Operation nennt man das Kalkbrennen. Zu diesem Behufe wird in einem aus Backsteinen gemauerten Ofen (Kalkofen) Fig. 74 mit grösseren Kalksteinen ein als Feuerraum dienendes Gewölbe c c c gebildet, auf welches man durch die Gicht a die kleineren Kalksteine schüttet, jedoch mit der Vorsicht, dass die Verbrennungsgase durch die Zwischenräume ungehindert entweichen können. Durch die Heizöffnung d, zu welcher man durch den Kanal b gelangt, wird zuerst Reisig angezündet und der Ofen langsam angewärmt, wodurch dem Zerspringen der grösseren Steine, welche das Gewölbe bilden, vorgebeugt wird. Später wird das Feuer, durch ein kräftigeres Brennmaterial verstärkt, so lange unterhalten, bis die aus der Gicht a herausbrennenden Flammen hell und russfrei erscheinen und die obersten Steine vollständig gar gebrannt sind. Den Ofen lässt man dann erkalten und zieht den gebrannten Kalk bei b heraus. Solche Kalköfen nennt man Oefen mit unterbrochenem Gange oder periodische Oefen.

In Oefen mit unterbrochenem Gange.

Fig. 74.



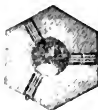
In Oefen mit ununterbrochenem Gange.

Da diese Oefen mit unterbrochenem Gange einen grossen Aufwand an Brennstoff und Zeit erfordern, weil durch das Anheizen und Erkalten viel Wärme verloren geht, so wendet man Oefen mit ununterbrochenem Gange oder continuirliche Kalköfen an. Einen solchen Ofen zeigt Fig. 75 und Fig. 76. An dem Schachtofen A, welcher mit Kalksteinen angefüllt wird, sind ausserhalb drei Feuerungen (Fig. 76) angebracht. Die Flamme

Fig. 75.



Fig. 76.



schlägt durch die geneigten Oeffnungen c c' (Fig. 75) in den Schacht. Durch die Kanäle o o' wird der gebrannte Kalk ausgezogen und von oben wieder durch neuen Kalkstein ersetzt, so dass in dieser Weise das Brennen des Kalkes ununterbrochen fortgeht. Fig. 75 zeigt bei d den Aschenfall einer Feuerung und g die Oeffnung zum Ausziehen der Asche. Sämmtliche Oeffnungen sind durch eiserne Thüren geschlossen, während durch den Zugkanal e Luft unter dem Rost einströmt. In dem Raum b, in welchen der gebrannte Kalk gezogen wird, ist ein Kanal l angebracht, aus welchem die heisse Luft abzieht, damit der Arbeiter durch die Hitze nicht zu sehr belästiget wird.

Man hat auch Oefen zum Brennen des Kalks eingerichtet, welche in einem trichterförmigen Schachte bestehen, der mit wechselnden Schichten von Kalkstein und Brennmaterial (Torf, Braunkohle, Steinkohle) angefüllt wird.

Eigenschaften des gebrannten Kalks.

Die Kalksteine enthalten immer Bittererde, Kieselerde, Thon, Eisenoxyd, welche je nachdem sie in grösserer oder geringerer Menge in denselben vorkommen, einen wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften des gebrannten Kalks ausüben. Gebrannter Kalk aus ziemlich reinen Kalksteinen erhitzt sich beim Besprengen mit Wasser bedeutend, bildet mit mehr Wasser einen fetten Brei und lässt eine grössere Menge Sand beimischen, ohne seine bindende Eigenschaft zu verlieren; man nennt ihn fetten Kalk. Kalksteine, welche die oben angeführten Stoffe in grösserer Menge enthalten, liefern dagegen einen Kalk, der sich mit Wasser nur wenig erhitzt, einen weniger zähen Brei liefert und nur einen geringen Zusatz von Sand verträgt; diesen nennt man mageren Kalk.

Fetter und magerer Kalk.

Ungleichmässig- u. todt-gebrannter Kalk.

Der Kalk, wenn er aus dem Ofen gezogen wird, ist nicht immer gleichmässig gar gebrannt. Einzelne Stücke wurden entweder zu wenig geglüht, sie sind ungargebrannt, oder sie waren zu lange und zu heftiger Glühhitze ausgesetzt und sind dann, wie man sagt, todtgebrannt. Letzterer Fall tritt namentlich dann ein, wenn Kieselsäure- und Thonerdereiche Kalksteine zu heftig erhitzt werden; der Kalk bildet hier mit der Kieselsäure und Thonerde eine schmelzbare kieselsaure Verbindung, und es erfolgt dadurch ein Zusammensintern des Steins. Ein solcher Kalk lässt sich mit Wasser nicht löschen und führt den Namen todtgebrannter Kalk.

### Verbindung des Kalkes mit Wasser.

## Kalkhydrat. CaO,HO.

Kalklöschen. Kalkhydrat.

Mit Wasser verbindet sich der Kalk zu Kalkhydrat, wobei so viel Wärme frei wird, dass dadurch leicht brennbare Körper entzündet werden. Die Umwandlung des Kalkes in Hydrat nennt man das Löschen des Kalkes, das Kalkhydrat aber, welches ein weisses, weich anzufühlendes Pulver bildet, gelöschten Kalk, zur Unterscheidung von Kalk, Aetzkalk oder gebrannten Kalk. Kalkhydrat mit Wasser zu einem Brei angerührt, heisst Kalkbrei, mit mehr Wasser zu einer milchartigen Flüssigkeit verdünnt, Kalkmilch und seine Lösung in Wasser, welche $^1/_{800}$ Kalk enthält, Kalkwasser.

Kalkbrei, Kalkmilch u. Kalkwasser.

Gewerbliche Anwendung des Kalkes.

Der Kalk findet eine sehr ausgedehnte Anwendung. Im gelöschten Zustande dient er in vielen Gewerben zur Darstellung von Kali- und Natronlauge, in der Gerberei zum Enthaaren und Vorbereiten der Häute, in der Bleicherei zum Beuchen baumwollener Gewebe, in der

Färberei zur Bereitung der Indigküpen, in den Branntweinbrennereien zur Entfuselung des Branntweins und Weingeists und zum Entwässern des letzteren; ferner zum Trocknen der Luft in geschlossenen Räumen, zur Verhütung der Kesselsteinbildung, zur Herstellung von Kitt mit frischem Käse (Caseïn), Eiweiss und Leim, zum Kitten von Gegenständen aus Stein, Glas, Porcellan u. dgl. sowie als Polirmittel. Seine wichtigste Anwendung aber ist die zur Bereitung von Mörtel.

Ausserdem findet der Kalk Anwendung zum Reinigen des Leuchtgases von Kohlensäure und Schwefelwasserstoffgas, zur Darstellung des Kalis und Natrons, zur Darstellung der Ammoniakflüssigkeit aus Salmiak, aus schwefelsaurem Ammoniak, dem Guano und aus dem ammoniakalischen Theerwasser der Gasfabriken, in den Sodafabriken zum Zersetzen des Glaubersalzes, bei der Glasfabrikation als Zusatz zum Glase, zur Bereitung des Chlorkalkes, zum Ausfällen der Magnesia aus der Mutterlauge der Salinen, zur Fabrikation von Alaun aus Kryolith, und als schlakebildender Zusatz bei der Gewinnung der Metalle aus ihren Erzen; ferner zur Zuckerraffination und zur Abscheidung des Zuckers aus dem Rübensafte, in der Stearin- und Palmitinkerzenfabrikation, bei der Bereitung von Stärkezucker zur Abscheidung der Schwefelsäure, und endlich zum Einkalken des Getreides vor dem Säen. Andere Verwendungen.

## Verbindungen des Kalkes mit Säuren.

## Kalksalze.

Mit den Säuren bildet der Kalk die Kalksalze. Diese sind meist farblos und zeigen im Allgemeinen grosse Aehnlichkeit mit den entsprechenden Baryt- und Strontiansalzen. Kalksalze.

Erkennen lassen sich der Kalk und seine Salze an folgendem Verhalten: Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze erzeugen in sehr verdünnten Kalksalzlösungen keine Fällung (Unterschied von Baryt und Strontian), bewirken aber in concentrirten Lösungen einen weissen krystallinischen Niederschlag (schwefelsaurer Kalk). Oxalsäure oder oxalsaure Salze erzeugen in den Auflösungen der Kalksalze einen weissen in Wasser fast unlöslichen Niederschlag (oxalsaurer Kalk). Lösliche Kalksalze ertheilen, mit wässerigem Weiggeist erhitzt, der Flamme eine gelbrothe Farbe. Erkennung derselben.

## Schwefelsaurer Kalk. $CaO,SO_3$:

Der schwefelsaure Kalk kommt in der Natur krystallisirt im wasserfreien Zustande unter dem Namen Anhydrit und mit Krystallwasser verbunden, als Gyps $CaO,SO_3 + 2HO$ vor. Der Gyps bildet zuweilen blätterige, durchsichtige Massen und wird dann Marienglas, Fraueneis genannt, oder er bildet körnige, krystallinische, weisse, graue oder roth gefärbte Massen, den Alabaster. In Lösung findet er sich in dem Wasser vieler Quellen, seltener im Pflanzen- und Thierreich. Vorkommen.

Künstlich dargestellt durch Zersetzung eines löslichen Kalksalzes mit Schwefelsäure oder eines schwefelsauren Salzes bildet er ein feines weisses Krystallpulver.

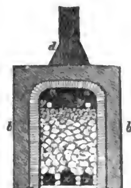
Der schwefelsaure Kalk löst sich in Wasser sehr schwer und scheidet sich aus seiner Lösung beim langsamen Verdampfen in kleinen glänzenden Krystallen aus. Wird der Gyps auf 120 bis 130° C. (= 96 bis 104° R.) erhitzt, so verliert er sein Krystallwasser, nimmt aber Eigenschaften.

dasselbe, gepulvert und mit Wasser zu einem Brei angerührt, unter merklicher Erwärmung wieder auf und erstarrt. Erhitzt man den Gyps bis zum Rothglühen, so verliert er die Eigenschaft, sein verlorenes Wasser wieder aufzunehmen, wie auch der wasserfreie, natürlich vorkommende schwefelsaure Kalk, der Anhydrit, sich gar nicht mit Wasser verbindet.

Brennen des Gypses.

Das Entwässern des Gypses wird im Kleinen mit gemahlenem Gyps in Kesseln über Kohlenfeuer ausgeführt, im Grossen wird das Brennen desselben in eigenen Oefen, den Gypsbrennöfen, Fig. 77, vorvorgenommen. In dem gewölbten Raume a a des Ofens b werden einige Kanäle x x x durch grössere Gypsstücke gebaut und über diese der Gyps aufgeschichtet, so dass das in x angezündete Feuer durch die Steine nach den Maueröffnungen y y in die Esse d zieht. Das Brennen des Gypses muss mit grosser Vorsicht ausgeführt werden, da wie bereits erwähnt wurde, bei zu starkem Erhitzen der Gyps seine Eigenschaft, Wasser aufzunehmen, verliert und dadurch für gewerbliche Zwecke untauglich wird. Man nennt dies das Todtbrennen des Gypses. Der Gyps erscheint nach dem Brennen als eine poröse Masse und kommt gemahlen in den Handel.

Fig. 77.




Mahlen des Gypses.

Das Mahlen des gebrannten Gypses geschieht auf Stampf- oder Walzenmühlen, in neuerer Zeit auch in Pulverisirtrommeln. Der gemahlene Gyps muss, da er Wasser anzieht, in verschlossenen Fässern an trockenen Orten aufbewahrt werden.

Gewerbliche Anwendung

Der schwefelsaure Kalk findet vielfache Anwendung. Der Alabaster dient zu Bildhauerarbeiten und verschiedenen Luxusgegenständen. Auf der Eigenschaft des gebrannten Gypses, das verlorene Wasser wieder aufzunehmen und zu erhärten, beruht seine Anwendung als Mörtel (Gypsmörtel), zur Anfertigung von Gypsfiguren und Abgüssen, zur Darstellung von künstlichem Marmor, zu Fussböden, für Formen in der Porcellanfabrikation, zum Trocknen von Farbenbrei, Hefe u. s. w., ferner mit Flussspath zusammengeschmolzen zum Emailliren gusseiserner Kochgeschirre, als Zusatz zur Porcellanerde bei Anfertigung von Porcellanmassen und zur Glasur. Der Gyps findet ferner Verwendung zur Darstellung von Kitt zum Verbinden von Glas und Messing, zum Einkitten von Metallen in Holz, als Zusatz zu weissem Weine, um das Sauerwerden zu verhindern, als Fälschungsmittel zur Vermehrung des Gewichtes von Mehl, Salz u. s. w., sowie zum Bleichen der Guttapercha, und im fein gepulverten, wasserhaltigen Zustande unter dem Namen Annaline oder Milchweiss als Ersatz für Thon, feingeschlämmte Porcellanerde (China-clay oder Kaolin) zur Papierfabrikation.

Ausserdem findet der ungebrannte Gyps Anwendung zur Darstellung des schwefelsauren Ammoniaks aus kohlensaurem Ammoniak und in der Landwirthschaft als Düngemittel, vorzüglich zum Bestreuen der Wiesen, des Klees u. s. w.

Gypsmörtel.

Gypsmörtel. Den Gypsmörtel bereitet man aus 2 Raumtheilen gebrannten, gepulverten Gyps und 1 Raumtheil Wasser und rührt davon nur so viel an, als man im Augenblick gebraucht.

Man bedient sich desselben zum Ueberziehen rauher Mauern, zum Abputzen der Decken, Wände, Gesimse, zum Ausputz und Vergiessen von Fugen und zum Giessen von Fussböden. Zur Fertigung von Gyps-

figuren und Abgüssen benutzt man einen dünnen Brei aus 1 Theil gebranntem Gyps und 2 Theilen Wasser.

Gypsmarmor (Stuck, Stucco).

Gypsmarmor. Ein Gemisch von Gyps mit Leim, welcher dem ersteren eine grössere Härte und ein marmorähnliches Ansehen ertheilt, benutzt man als Ueberzug für Mauerwerke, überhaupt zur Anfertigung architektonischer Verzierungen, die unter dem Namen Gypsmarmor (Stuck, Stucco) allgemein bekannt sind. Zu diesem Zwecke wird der feingepulverte gebrannte Gyps mit Leimwasser, dem man etwas Zinkvitriollösung zugesetzt hat, angerührt und auf den zu überziehenden Gegenstand aufgetragen. Sobald der Ueberzug trocken geworden, wird er mit Bimsstein abgeschliffen und mit einer neuen Lage von Gyps, das mit stärkerem Leimwasser angerührt ist, überzogen. Nach dem Trocknen wird der Masse durch Reiben mit Tripel und Leinwandballen eine Politur gegeben und dann mit Olivenöl getränkt. Soll der Stuck vollkommen weiss erhalten werden, so nimmt man farblosen Leim oder Hausenblasenlösung. Für gefärbten Stuck setzt man der Masse Metalloxyde, wie Eisenoxydhydrat, Kupferoxydul, Manganoxyd, Mennige u. s. w. zu, und erhält dann durch Vermischen dieser gefärbten Massen, marmorirten Stuck. Auch sollen sehr schön gefärbte Steine erhalten werden, wenn man Gyps mit einer Lösung von mangansaurem Kali anrührt. Eine Gypsmasse, welche in neuerer Zeit unter dem Namen Scaliogla zu Ornamenten angewendet wird, besteht in einem Gemisch von feinem Gyps und gepulvertem Fraueneis mit Leimwasser.

Härten des Gypses.

Um der Gypsmasse eine grössere Härte und nach dem Erhärten ein Marmor- und Alabasterähnliches Ansehen zu geben, wird der gebrannte Gyps mit Alaun- oder Boraxlösung angerührt und nach dem Trocknen nochmals gebrannt. Der mit Alaun gehärtete Gyps führt den Namen Marmorcäment, der mit Borax gehärtete, Pariancäment.

Encaustiren des Gypses.

Zum sogenannten Encaustiren fertiger Gypsarbeiten benutzt man eine Masse aus 2 Thln. Stearinsäure, Stearinsäure mit Wallrath, oder zweckmässiger Paraffin, 2 Thln. venetianischer Seife, 1 Thl. Potasche und 24 bis 30 Thln. Lauge, die mittelst eines Pinsels auf die Gegenstände aufgetragen wird. Hierdurch werden sie durchscheinend, nehmen durch Reiben eine sehr schöne Politur an, und erhalten, wenn man dem Paraffin oder der Stearinsäure etwas Gummigutt und Drachenblut zusetzt, eine weiche gelbröthliche Färbung.

Das Reinigen durch Alter schmutzig gewordener Gypsabgüsse geschieht durch vorsichtiges Abreiben mit Schachtelhalm, darauf folgendes Tränken mit Milch und Bestreichen mit einer Farbe aus Barytweiss und Leimwasser oder aus Zinkweiss und Milch. Die mit Paraffin oder Stearinsäure getränkten Gypsabgüsse werden am besten gereinigt, wenn man sie zuerst mit Seifenwasser, dem etwas Seifengeist zugesetzt wird, und nachher mit reinem Wasser abwäscht.

## Einfach-schwefligsaurer Kalk. $CaO,SO_2 + 2HO$.

Schwefligsaurer Kalk.

Weissliches Pulver. Man erhält diese Verbindung, indem man über pulverförmiges Kalkhydrat, schweflige Säure leitet, die von dem Kalke rasch aufgenommen wird.

Gewerbliche Anwendung.

Der schwefligsaure Kalk dient als Bleichmittel zur Darstellung der flüssigen schwefligen Säure. Zu diesem Zwecke wird der schwefligsaure Kalk mit Wasser angerührt, durch Schwefelsäure oder, wenn die Anwesenheit von Chlorcalcium in der flüssigen Säure nichts schadet, auch

durch Salzsäure zersetzt. Der schwefligsaure Kalk, welcher die Anwendung der schwefligen Säure im flüssigen Zustande, gegenüber der Anwendung der gasförmigen Säure (s. S. 47) sehr erleichtert, die kostspieligen Einrichtungen entbehrlich macht, den grossen Verlusten an Säure und den Belästigungen derselben für die Arbeiter und die Nachbarschaft vorbeugt, sowie eine gleichförmigere Wirkung der Säure erzielt, verdient im hohen Grade ein chemisches Produkt des Handels zu werden.

## Zweifach-schwefligsaurer Kalk. $CaO,2SO_2$.

Zweifach-schwefligsaurer Kalk. Man erhält diese Verbindung durch Sättigung der wässerigen schwefligen Säure mittelst kohlensaurem Kalk. Dieselbe ist in Wasser leichter löslich und bildet farblose Krystalle.

Gewerbliche Anwendung. Den zweifach-schwefligsauren Kalk, wie auch den einfach-schwefligsauren benutzt man zum Conserviren von Bier, Wein und anderer gegohrener Getränke. Zu diesem Zwecke werden Lösungen dieser Salze in kleiner Menge, entweder solchen Flüssigkeiten zugesetzt oder Fässer, Flaschen u. s. w., nachdem sie gut gereinigt und getrocknet worden sind, damit ausgespült. Ihre Wirkung beruht auf dem Verhalten der löslichen schwefligsauren Salze aus der Luft Sauerstoff aufzunehmen, sich in schwefelsaure Salze zu verwandeln, in unserem Falle also schwefelsauren Kalk zu bilden und dadurch die Essiggährung (das Sauerwerden) solcher Getränke zu verhüten, namentlich das Eindringen des Sauerstoffs der Luft durch das Holz des Fasses abzuhalten. Solche Lösungen verhüten auch die Bildung von Schimmel und Schwämmen in den Fässern.

## Kohlensaurer Kalk. $CaO,CO_2$.

Vorkommen. Der kohlensaure Kalk findet sich in der Natur sehr häufig und sehr verbreitet vor. Krystallisirt als Kalkspath und Arragonit; in körnig-krystallinischen Massen, farblos oder gefärbt, als Marmor; dicht und verunreinigt mit Thon, kohlensaurer Bittererde u. s. w. als Kalkstein; erdig als Kreide; in porösen Massen als Kalktuff (Duckstein) und krystallinisch als Tropfstein (Stalactiten). Er findet sich ferner in der Ackererde, in der Asche der Pflanzen, gelöst in kohlensäurehaltigem Wasser als zweifach-kohlensaurer Kalk in Quellwassern, Mineralwassern und im Meerwasser, welche beim langsamen Verdunsten unter Entwickelung von Kohlensäure und Ausscheidung von einfach-kohlensaurem Kalk die Bildung des Kalktuffs, des Tropfsteins und des Kesselsteins veranlassen.

Die Muschel-, Austern- und Eierschalen, die Schneckengehäuse, Perlen, Korallen bestehen grösstentheils aus kohlensaurem Kalk, sowie auch (neben phosphorsaurem Kalk) die Knochen der Thiere.

Eigenschaften. Der kohlensaure Kalk verliert beim Erhitzen seine Kohlensäure (Kalkbrennen), löst sich in reinem Wasser sehr wenig, in kohlensäurehaltigem Wasser dagegen in reichlicher Menge (Vorkommen in Wasser).

Auf künstlichem Wege, durch Fällung eines löslichen Kalksalzes mit kohlensaurem Kali oder Natron erhält man ihn in Form eines weissen, krystallinisch-pulverigen Niederschlags, der getrocknet ein feines weisses Pulver darstellt.

Der kohlensaure Kalk findet eine ausgedehnte und verschiedenartige Anwendung. Der Kalkstein dient als Baustein, als Schmelzuschlag zum Ausschmelzen von Erzen, zur Glas- und Sodafabrikation, vorzugsweise aber zur Darstellung des gebrannten Kalks. Der lithographische Stein, ein gelblich-weisser Kalkstein, wird zum Zeichnen auf Stein (Lithographie) verwendet. Die Kreide findet allgemeine Anwendung als Schreibmaterial, ferner im geschlämmten Zustande als Anstrichfarbe, in der Feuerwerkerei zur Darstellung eines rothen Feuers, als Grundfarbe für Pergament, Holz, welches vergoldet werden soll, zum Putzen von Metallen, zu Kitten und soll auch mit Stärke vermischt, zum Stärken von Spitzen, Till, Mousselines und dergleichen leichten Stoffe benutzt werden, um diese unverbrennlich zu machen und dadurch Unglücksfälle durch Feuer abzuhalten. Der isländische Doppelspath, eine Abart des Kalkspathes, wird zu optischen Instrumenten benutzt; der carari-sche Marmor als treffliches Material für Bild- und Steinhauer, und in den Fabriken künstlicher Mineralwässer zum Entwickeln von Kohlensäure. Der verschieden gefärbte Marmor dient zu architektonischen Verzierungen, Tischplatten, Gesimsen u. s. w. Gewerbliche Anwendung

## Salpetersaurer Kalk. $CaO,NO_5$.

Der salpetersaure Kalk findet sich in der Ackerkrume, an den Wänden der Ställe als sogenannter Mauersalpeter, überhaupt da, wo bei Gegenwart von Kalk die Umstände zur Bildung von Salpetersäure günstig sind; seltener in Quellwassern. Salpetersaurer Kalk.

Man stellt das Salz durch Auflösen von kohlensaurem Kalk in Salpetersäure dar, das aus einer warmen gesättigten Lösung beim Erkalten zu einer krystallinischen, an der Luft zerfliesslichen Masse erstarrt.

## Phosphorsaurer Kalk.

Der Kalk vereinigt sich mit der gewöhnlichen Phosphorsäure zu einem neutralen, einem basischen und einem sauren Salz. Phosphorsaurer Kalk.

Der neutrale phosphorsaure Kalk, $2CaO,HO,PO_5$ findet sich zuweilen in Mineralwassern, und wird erhalten, wenn man zu der Lösung eines Kalksalzes eine Lösung von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron zusetzt, in Form eines weissen gallertartigen Niederschlags. Neutraler phosphors. Kalk.

Der basisch-phosphorsaure Kalk, $3CaO,PO_5$ kommt in der Natur in Verbindung mit Chlorcalcium und Fluorcalcium unter dem Namen Apatit vor und macht neben kohlensaurem Kalk den wesentlichsten Bestandtheil der Knochen aus. Die Knochenerde (weissgebrannte Knochen), der unverbrennliche Theil der Knochen, besteht zu $^4/_5$ aus phosphorsaurem Kalk und zu $^1/_5$ aus kohlensaurem Kalk. Basisch-phosphors. Kalk. Knochenerde.

Im reinen Zustande erhält man ihn durch Fällung einer mit Ammoniak versetzten Lösung von Chlorcalcium durch phosphorsaures Natron. Der Niederschlag ist durchscheinend, gallertartig und bildet durch Trocknen ein weisses Pulver.

Den reinen phosphorsauren Kalk benutzt man in den Papierfabriken, um das Papier weisser und fester zu machen, und ihm ein Gewerbliche Anwendung.

schönes perlartiges Ansehen zu geben, sowie zur Darstellung künstlichen Elfenbeins.

Die Knochenerde dient zum Putzen von Messing, zur Porcellanmasse, um durchscheinendes Porcellan zu erhalten, ferner unter dem Namen Kuhmistsalz (eine Mischung von phosphorsaurem Natron, phosphorsaurem Kalk und Schwefelsäure) statt des Kuhdüngers in der Kattundruckerei und zur Erzeugung des sogenannten Milch- oder Bierglases. Für letzteren Zweck bedient man sich auch eines phosphorsauren Kalks, den man durch Brennen einer im Handel vorkommenden, an phosphorsauren Salzen reichen Guanosorte erhält (Guanoasche). Ausserdem dient der phosphorsaure Kalk zur Bereitung des Phosphors und der Phosphorsäure.

Saurer phosphorsaurer Kalk.

Der saure phosphorsaure Kalk, $CaO,2HO,PO_5$, den man im unreinen Zustande zur Darstellung des Phosphors (s. S. 78) verwendet, krystallisirt aus seiner Lösung beim Verdampfen in kleinen zerfliesslichen, sauer schmeckenden Krystallschuppen. Man erhält ihn in Lösung bei der Behandlung von Knochenerde mit Schwefelsäure, wobei sich schwerlöslicher schwefelsaurer Kalk abscheidet.

## Unterchlorigsaurer Kalk. $CaO,ClO$.

Unterchlorigsaurer Kalk.

Der unterchlorigsaure Kalk bildet sich beim Sättigen von unterchloriger Säure mit Kalkhydrat; ferner neben Chlorcalcium, beim Einleiten von Chlor in Kalkhydrat, und macht den wesentlichen Bestandtheil des Chlorkalks aus.

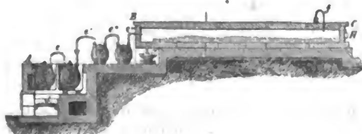
## Chlorkalk.

Chlorkalk.

Der Chlorkalk (Bleichkalk oder Bleichpulver) ein Gemenge von unterchlorigsaurem Kalk, Chlorcalcium und Kalkhydrat, bildet ein weisses Pulver und verbreitet einen chlorähnlichen Geruch. An der Luft zieht er Kohlensäure und Wasser an, wird feucht, entwickelt unterchlorige Säure und verwandelt sich zuletzt in kohlensauren Kalk. Säuren zersetzen den Chlorkalk unter Entwickelung von Chlor. Durch Erwärmen oder längeres Aufbewahren an der Luft und durch die Einwirkung des Lichts zersetzt er sich und verwandelt sich unter Freiwerdung von unterchloriger Säure und Sauerstoffgas in ein Gemenge von Chlorcalcium und chlorsaurem Kalk. Wasser nimmt aus dem Chlorkalk den unterchlorigsauren Kalk und das Chlorcalcium auf, während der grösste Theil des Kalkhydrats ungelöst zurückbleibt. Seine Lösung zerlegt sich beim Erwärmen in ein Gemenge von Chlorcalcium und chlorsaurem Kalk; ist sie concentrirt, so entwickelt sich auch Sauerstoffgas.

Darstellung im Grossen.

Fig. 78.

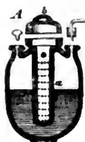


Der Chlorkalk wird im Grossen fabrikmässig dargestellt. Hierzu dient der Fig. 78 abgebildete Apparat. Der Boden, einer aus Steinplatten oder Backsteinen mit Asphaltkitt zusammengefügten und damit überzogenen Kammer B C, wird einige Zoll mit zu

Pulver gelöschtem Kalkhydrat bedeckt, die Thüre H geschlossen und mit dem Einleiten von Chlor begonnen.

Zur Entwickelung des Chlors aus Braunstein und Salzsäure oder aus Braunstein, Schwefelsäure und Salzsäure dienen Gefässe A von Steinzeug, welche in gusseisernen Kesseln stehen und durch ein gemeinschaftliches Feuer d beheizt werden. Das Chlor geht zuerst durch die Verbindungsröhren e e′ e″ in zwei Gefässe, in welchen sich die Wasser- und Salzsäuredämpfe verdichten, und gelangt durch die Röhre e‴ in den Sättigungsapparat B C, in dessen vorderem Theile sich noch die letzten Reste von Wasserdämpfen verdichten. Die Flüssigkeit sammelt sich am Boden und fliesst durch g ab.

Fig. 79




Das Chlorentwicklungsgefäss A Fig. 79 enthält ein zweites cylindrisches, siebartig durchlöchertes Gefäss a, in welchem sich der Braunstein in Stücken befindet, zu dem die erwärmte Salzsäure des äusseren Gefässes durch die Oeffnungen eindringt. Nach dem Einhängen des Cylinders a wird dieser mit dem Deckel b geschlossen und die Chlorentwickelung beginnt.

Das Chlor tritt aus mehreren Entwicklungsgefässen mittelst der Verbindungsröhren durch die an der Vorderseite der Kammer B B Fig. 80 angebrachten Oeffnungen e‴ ein und wird von dem auf dem Boden der Kammer befindlichen Kalkhydrat unter Wärmeentwickelung rasch aufgenommen. Hierbei ist zu beachten, dass die Temperatur nicht über 18° C. (= 14,4° R.) steigt, weil sonst die oben angegebene Zerlegung des Chlorkalks eintreten würde. Sobald die Einwirkung des Chlors auf das Kalkhydrat aufgehört hat, entweicht dasselbe durch das Sicherheitsrohr f und der Process ist beendigt. Der fertige Chlorkalk wird alsdann durch die Thür H mit Krücken herausgezogen, die Kammer aber wieder von Neuem beschickt.

Fig. 80.



Nach jeder Operation wird der Cylinder a Fig. 79 aus dem Entwickelungsgefässe gehoben, der gelöste Braunstein durch neuen ersetzt, die Chlormanganlösung aus dem äusseren Gefässe abgelassen und letzteres wieder mit Salzsäure gefüllt. Die durchlöcherten Cylinder haben deshalb oben zwei grössere Löcher, um sie mit der Zange c Fig. 81 bequem ausheben und wieder einhängen zu können.

Fig. 81.




Anstatt der soeben beschriebenen Entwicklungsgefässe bedient man sich häufig aus Sandstein gefertigter Cylinder, in die man auf einem falschen durchlöcherten Boden den Braunstein in Stücken legt, alsdann die Salzsäure zugiesst und mittelst eingeleiteter Wasserdämpfe die nöthige Erwärmung hervorbringt. Entwickelt man dagegen Chlor aus Kochsalz, Schwefelsäure und Braunstein, so bedient man sich wegen der stärkeren Erhitzung, die anzuwenden ist, eines Apparats, der theils aus Eisen, theils aus Blei besteht.

In Fabriken, in welchen die Fabrikation von Soda und Chlorkalk verbunden wird, erhält man das Chlor, indem man das Kochsalz, das durch Schwefelsäure in Glaubersalz verwandelt werden soll, mit Braunstein mengt.

In anderen Fabriken, in welchen der Chlorkalk für den eigenen Verbrauch fabricirt wird, lässt man das Chlorgas statt über Kalkhydrat, **Flüssiger Chlorkalk.**

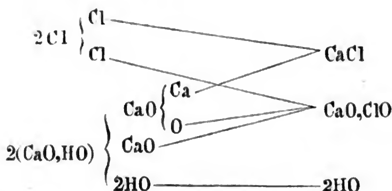
in Kalkmilch einströmen, und erhält auf diese Weise den flüssigen Chlorkalk.

Theorie der Chlorkalkbildung.

Die Theorie der Bildung des Chlorkalks wird durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückt:




Oder durch folgendes Schema.




Gewerbliche Anwendung des Chlorkalks.

In den Gewerben bedient man sich des Chlorkalks fast ausschliesslich zum Bleichen der Leinwand und baumwollener Stoffe, zum Bleichen der Papiermasse, zum Bleichen krappirter Waare, zur Leimbleiche, zur Entfärbungsbeize, zum Aviviren, zum Bleichen vergilbter Wäsche u. s. w.

Die Anwendung des Chlorkalks gründet sich darauf, dass Säuren aus demselben entweder die stark bleichende unterchlorige Säure oder das bleichend wirkende Chlor frei machen. Die wässerige Lösung des Chlors zerstört die Farben der organischen Farbstoffe, indem es hierbei das Wasser zersetzt, sich mit dem Wasserstoff desselben verbindet und Sauerstoff in Freiheit setzt, der im Augenblicke seines Freiwerdens sich mit den organischen Farbstoffen zu ungefärbten Verbindungen vereinigt. Dieselbe entfärbende Wirkung äussert der Chlorkalk bei Gegenwart einer Säure, indem die hierdurch frei gewordene unterchlorige Säure in Sauerstoff und Chlorgas zerfällt, das, wie angeführt, die Farbstoffe zerstört. Man benutzt diese Eigenschaft des Chlorkalks zur Hervorbringung weisser Muster auf türkischroth gefärbtem Zeuge, indem man die Muster vermittelst mit Gummi verdickter Weinsäure aufdruckt und die Zeuge dann in Chlorkalklösung taucht. Sollen leinene oder baumwollene Zeuge entfärbt werden, so tränkt man sie zuerst mit einer verdünnten Lösung von Salzsäure, bringt sie in ein Bad von Chlorkalk und behandelt sie zuletzt mit Kali- oder Natronlauge.

Ausserdem benutzt man den Chlorkalk zur Entfuselung des Branntweins und Weingeists, ferner als Mittel das Eintreten von Fäulniss zu verhüten, sowie zur Zerstörung übelriechender Stoffe. Zur Erreichung des letzteren Zwecks stellt man entweder Gefässe mit Chlorkalk in die betreffenden Räume, oder es wird Leinwand mit einer Chlorkalklösung getränkt und in solchen Räumen aufgehängt. Hier ist es die in der Luft enthaltene Kohlensäure, welche aus dem Chlorkalk die unterchlorige Säure entbindet und wie das Chlor zerstörend auf die Riechstoffe wirkt. Giesst man aber auf den Chlorkalk eine Säure, so entwickelt sich Chlor und die Wirkung wird befördert.

## Chlorimetrie.

Der Chlorkalk, so wie er im Handel vorkommt, ist von so verschiedener Güte, wie nicht leicht ein anderes chemisches Präparat. Da der Werth des Chlorkalks von seinem Gehalt an unterchlorigsaurem Kalk, oder von der Menge Chlor, welche er mit Säuren entwickelt, abhängig ist, so ist es von der grössten Wichtigkeit, die wechselnden Mengen der unterchlorigen Säure des käuflichen Chlorkalks bestimmen zu können. Die Operation, durch welche man dies erfährt, bezeichnet man allgemein mit dem Namen Chlorimetrie (Chlorkalkprobe.) Chlorimetrie.

Früher wurde die bleichende Kraft des Chlorkalks nach der Menge Chlorkalk bestimmt, welche verbraucht wurde, um eine gewisse Menge Indigolösung, deren Gehalt man genau kannte, zu entfärben. Man hat aber diese Methode als unsicher verlassen.

Zur Bestimmung des in dem Chlorkalke oder in anderen zum Bleichen dienenden Chlorverbindungen erhaltenen wirksamen Chlors hat man verschiedene Methoden.

Eine solche sicher und leicht auszuführende ist von Gay-Lussac und gründet sich auf die Umwandlung der arsenigen Säure in Arsensäure durch Chlor, bei Gegenwart von Wasser ($AsO_3 + 2Cl + 2HO = AsO_5 + 2HCl$). Zu diesem Behufe bereitet man sich eine Lösung von arseniger Säure in Salzsäure von bekanntem Gehalt, färbt diese durch einige Tropfen Indigolösung und lässt dann aus einer Bürette so viel von der Chlorkalklösung zufliessen, bis die blaue Farbe des Indigo verschwunden und die Flüssigkeit wasserhell geworden ist. Aus dieser Erscheinung erkennt man sicher, dass die Umwandlung der arsenigen Säure in Arsensäure vollendet ist und berechnet aus der Menge Chlorkalk, welche hierzu erforderlich war, den Gehalt an wirksamem Chlor.

## Kieselsaurer Kalk.

Der kieselsaure Kalk kommt in der Natur als Tafelspath ($CaO,SiO_2$) vor und ist ein Bestandtheil zahlreicher Mineralien. Er bildet sich, wenn man ein Gemenge von gepulvertem Marmor und Quarz zum Weissglühen erhitzt, wie auch beim Erhärten des Wassermörtels. Kieselsaurer Kalk.

Den Tafelspath benutzt man zur Glasfabrikation.

## Haloidsalze des Calciums.

Die wichtigeren Verbindungen des Calciums mit Salzbildnern sind folgende:

## Chlorcalcium. CaCl.

Das Chlorcalcium findet sich in der Natur in verschiedenen Mineralquellen, im Meerwasser und im Steinsalz. Chlorcalcium.

Löst man Chlorcalcium in Wasser und wird die erhaltene Lösung durch Verdampfen concentrirt, so scheidet sich das Salz in grossen wasserhaltigen Krystallen von der Formel $CaCl + 6HO$ ab. Das krystallisirte Chlorcalcium zerfliesst an der Luft, löst sich leicht in Wasser unter Temperaturerniedrigung und erzeugt mit Schnee oder Eis gemischt, eine bedeutende Kälte. Beim Erwärmen schmilzt es in seinem Krystallwasser, verliert bei + 200° C. (= 160° R.) $^2/_3$ seines Wassers und hinterlässt eine poröse, hycroskopische Masse. In der Glühhitze verliert

es sein Wasser vollständig und schmilzt zu einer wasserhellen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Masse. Das wasserfreie Chlorcalcium löst sich in Wasser unter beträchtlicher Erhitzung auf; löst sich auch in wasserfreiem Weingeist und ertheilt der Flamme desselben eine rothe Färbung.

Das Chlorcalcium erhält man durch Auflösen von kohlensaurem Kalk in Salzsäure, im unreinen Zustande als Rückstand bei der Darstellung des Ammoniaks und bei der Darstellung des kohlensauren Ammoniaks

Anwendung. Man benutzt das geschmolzene Chlorcalcium seiner Eigenschaft wegen sehr begierig Wasser anzuziehen zum Trocknen der Gase, zum Austrocknen von Stoffen, welche sich beim gewöhnlichen Trocknen verändern würden, zum Trockenhalten geschlossener Räume, zum Entwässern von Weingeist, Aether und ähnlichen flüchtigen Flüssigkeiten, zur Darstellung verschiedener chemischer Präparate und zu Kältemischungen.

Gewerbliche Anwendung. In den Gewerben benutzt man das Chlorcalcium zum Feuchthalten der lithographischen Steine, so dass sie keine Schwärze annehmen, und mit Thon vermischt, das Austrocknen desselben beim Modelliren zu verhüten.

## Fluorcalcium. CaFl.

Fluorcalcium (Flussspath). Das Fluorcalcium findet sich in der Natur unter dem Namen Flussspath krystallisirt, auch krystallinisch derb, zuweilen farblos, gewöhnlich aber blau, grün oder roth gefärbt. Ausserdem findet es sich als Bestandtheil der Knochen und des Zahnschmelzes, wie auch in einigen Mineralwässern. Künstlich dargestellt ist es ein weisses Pulver.

In Wasser ist der Flussspath unlöslich und schmilzt bei hoher Temperatur. Erhitzt man ihn auf einer Metallplatte im gepulverten Zustande, oder wirft man ihn auf glühende Kohlen, so leuchtet er mit violettem oder grünem Licht.

Gewerbliche Anwendung. Der Flussspath liefert das Material zur Darstellung der Fluorwasserstoffsäure (s. d. Anwendung S. 76). Mit Gyps und Schwerspath vermischt, dient er zum Emailiren gusseiserner Kochgeschirre, gibt mit Gyps geschmolzen eine emailartige Masse, wird zuweilen zur Anfertigung von Schmucksachen und Luxusgeräthen, wie Schalen, Vasen u. s. w. benutzt und dient als Flussmittel beim Eisenschmelzprocesse, indem es durch seinen Kalkgehalt zur Schlackenbildung beiträgt.

### Verbindungen des Calciums mit Schwefel.

Das Calcium verbindet sich mit dem Schwefel in mehreren Verhältnissen.

Einfach-Schwefelcalcium. Einfach-Schwefelcalcium: CaS, wird erhalten, wenn schwefelsaurer Kalk in einem Strom von Wasserstoffgas ($CaO,SO_3 + 4H = CaS + 4HO$) oder wenn schwefelsaurer Kalk mit Kohle geglüht wird ($CaO,SO_3 + 4C = CaS + 4CO$). Der schwefelsaure Kalk verliert hierbei allen Sauerstoff und hinterlässt Schwefelcalcium als eine weisse Masse.

Mit kochendem Wasser behandelt, erhält man in Lösung Schwefelwasserstoff-Schwefelcalcium und Kalkhydrat bleibt zurück. Die Lösung desselben dient zum Wegbeizen der Haare und ist der wirksame Bestandtheil des Rhusma, welches von den Orientalen zur Entfernung der Bart- und Kopfhaare verwendet wird.

Fünffach-Scwefelcalcium: $CaS_5$, erhält man neben unterschwefligsaurem Kalk durch Kochen einer wässerigen Lösung von Einfach-Schwefelcalcium mit überschüssigem Schwefel, oder durch Kochen von Kalkhydrat, Wasser und hinreichendem Schwefel. Die Lösung ist gelbroth und entwickelt auf Zusatz von Säuren Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel. Man benutzt sie zur Darstellung von Schwefelmilch. Fünffach-Schwefelcalcium.

### Verbindung des Calciums mit Phosphor.

Phosphorcalcium: $Ca_2S$, rothe bis schwarze Masse. Man erhält diese Verbindung gemengt mit phosphorsaurem Kalk durch Glühen von gebranntem Kalk, auf den man nach und nach Stückchen von Phosphor wirft, oder wenn man über glühenden Kalk Phosphordämpfe leitet. Es dient zur schnellen Darstellung des selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases (s. S. 86.) Phosphorcalcium.

## Magnesium. Mg.

Das Magnesium findet sich in der Natur hauptsächlich als Oxyd in Verbindung mit Säuren, so namentlich mit Kieselsäure in vielen Mineralien. Ausserdem kommt es im Meerwasser und in einigen Mineralquellen als Chlor-, Brom- und Jodmagnesium vor. Vorkommen.

Das Magnesium ist in Beziehung auf Farbe und Glanz dem Silber ähnlich, lässt sich hämmern, feilen und poliren, hat ein spec. Gewicht von 1,743, schmilzt in der Rothglühhitze und verflüchtigt sich bei sehr hoher Temperatur. An trockener Luft bleibt das blanke Metall unverändert, an feuchter Luft oxydirt es sich und verliert seinen Glanz. Kaltes Wasser wird davon kaum merkbar, kochendes leichter, dagegen säurehaltiges Wasser, unter Entwickelung von Wasserstoffgas sehr schnell und lebhaft zersetzt. An der Luft oder im Sauerstoffgase bis zum Glühen erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit blendend weissem Licht zu Magnesiumoxyd. Eigenschaften.

Man erhält das Magnesium durch Zersetzung von geschmolzenem Chlormagnesium mittelst eines starken electrischen Stroms, oder durch Glühen des Chlormagnesiums mit Kalium oder Natrium. Bequemer wird es dargestellt, durch Zusammenschmelzen eines Gemenges von Chlormagnesium, Chlornatrium und Flussspath. Darstellung.

### Verbindung des Magnesiums mit Sauerstoff.

Mit Sauerstoff bildet das Magnesium nur eine Verbindung, das Magnesiumoxyd MgO. Magnesium u. Sauerstoff.

## Magnesia (Magnesiumoxyd). MgO.

Die Magnesia (Bittererde, Talkerde) ist ein weisses, lockeres, geruch- und geschmackloses, in den höchsten Temperaturen unschmelzbares Pulver. In Wasser ist sie nur wenig löslich, denn 1 Thl. derselben bedarf 50,000 Thle. zur Auflösung. Magnesia.

Man stellt die Magnesia durch Glühen von kohlensaurer Magnesia dar, wobei die Kohlensäure ausgetrieben wird.

Sie ist in den Apotheken unter dem Namen gebrannte Magnesia

zu haben und wird ausser als Arzneimittel, als Gegengift bei Arsenikvergiftungen angewendet.

Magnesiahydrat.

Magnesiahydrat: MgO,HO. Die Magnesia verbindet sich mit Wasser unter schwachem Erwärmen und bildet damit Magnesiahydrat, welches auch in der Natur als Brucit krystallisirt vorkommt.

Künstlich wird es als ein weisses, leichtes, geschmack- und geruchloses Pulver erhalten durch Fällung eines löslichen Magnesiasalzes mit Kalilauge.

### Verbindungen der Magnesia mit Säuren.

## Magnesiasalze.

Magnesiasalze.

Die Magnesia ist eine kräftige Salzbasis, die sich mit Säuren zu den Magnesia- oder Bittererdesalzen vereinigt. Diese sind nur zum Theil in Wasser löslich und besitzen im gelösten Zustande einen eigenthümlich bitteren Geschmack. Beim Glühen werden sie meist zersetzt.

Erkennung derselben.

Erkennen lassen sich die Magnesiasalze daran, dass die Lösungen derselben durch phosphorsaures Natron unter Zusatz von etwas Ammoniak weiss gefällt werden (phosphorsaure Ammoniak-Magnesia). Vor dem Löthrohr auf Kohle erhitzt mit etwas salpetersaurem Kobaltoxyd befeuchtet und nochmals erhitzt, nehmen sie eine blassrothe Färbung an.

## Schwefelsaure Magnesia. $MgO,SO_3$.

Schwefelsaure Magnesia.

Die schwefelsaure Magnesia, gewöhnlich Bittersalz genannt, findet sich in der Natur im Meerwasser und in einigen Mineralwassern, welche wegen ihres bitteren Geschmacks Bitterwasser genannt werden. Derartige Bitterwasser sind die von Seidschütz, Sedlitz und Püllna in Böhmen, sowie von Epsom in England.

Bitterwasser.

Das käufliche Bittersalz krystallisirt in ziemlich grossen oder in nadelförmigen Krystallen, die nach der Formel $MgO,SO_3 + 7HO$ zusammengesetzt sind. Die Krystalle sind farblos, durchsichtig, von salzig bitterem, kühlendem Geschmack. Beim Erwärmen auf 150° C. (= 120° R.) verlieren sie 6 Aeq. Krystallwasser, das letzte aber erst beim Glühen, wobei das wasserfreie Salz als eine weisse Masse zurückbleibt.

Man erhält das Bittersalz durch Abdampfen der Bitterwasser und wird auch in grosser Menge aus der Mutterlauge des Meerwassers und der Salzsoolen gewonnen. Vortheilhaft kann man das Salz darstellen durch Behandlung der natürlich vorkommenden kohlensauren Magnesia (Magnesit) oder des Magnesia haltigen Kalksteins (Dolomit) mit Schwefelsäure. Im ersten Fall entweicht Kohlensäure, im zweiten bildet sich schwerlöslicher schwefelsaurer Kalk, in beiden Fällen aber in Wasser lösliche schwefelsaure Magnesia.

Das Bittersalz dient zur Darstellung anderer Magnesiaverbindungen.

Magnesia-Doppelsalze.

Schwefelsaure Kali-Magnesia: $KO,SO_3 + MgO,SO_3 + 6HO$. Die schwefelsaure Magnesia bildet mit dem schwefelsauren Kali ein aus der Mutterlauge des Meerwassers und einiger Salzsoolen krystallisirendes Doppelsalz. Auch mit schwefelsaurem Ammoniak bildet sie ein Doppelsalz, schwefelsaure Ammoniak-Magnesia ($NH_4O,SO_3 + MgO,SO_3 + 6HO$). Diese Salze verlieren beim Erwärmen ihr Wasser.

## Kohlensaure Magnesia. $MgO,CO_2$.

Die kohlensaure Magnesia kommt in der Natur selten krystallisirt, meistens in dichten weissen Massen unter dem Namen Magnesit vor. In Verbindung mit kohlensaurem Kalk ($CaO,CO_2 + MgO,CO_2$) findet sie sich krystallisirt als Bitterspath und bildet in ausgedehnten Gebirgsmassen den Dolomit. Kohlensaure Magnesia.

Die kohlensaure Magnesia, unter dem Namen weisse Magnesia bekannt, ist eine Verbindung von kohlensaurer Magnesia mit Magnesiahydrat, bildet blendend weisse, gewöhnlich viereckige Stücke, welche sich leicht zu einem feinen, äusserst lockeren Pulver zerreiben lassen. Sie ist geschmacklos, in Wasser sehr wenig, in Säuren leicht löslich unter Aufbrausen.

Sie bildet sich, wenn man eine Auflösung eines Magnesiasalzes mit einer Lösung von kohlensaurem Kali fällt, als ein weisser gallertartiger Niederschlag, welcher gewöhnlich aus $4(MgO,CO_2) + MgO,HO$ besteht. Im Grossen wird diese Verbindung dargestellt durch Vermischen verdünnter, warmer Lösungen von schwefelsaurer Magnesia und kohlensaurem Natron. Die Flüssigkeit, welche schwefelsaures Natron gelöst enthält, wird von dem Niederschlag in hölzernen mit Leinwand ausgelegten Kasten abfiltrirt, der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet und in viereckigen Stücken in Handel gebracht.

Man benutzt die sogenannte weisse Magnesia zur Darstellung der gebrannten Magnesia und zur Bereitung anderer Magnesiaverbindungen.

## Phosphorsaure Magnesia. $(2MgO,HO),PO_5$:

Die phosphorsaure Magnesia kommt in beträchtlicher Menge in den Samen der Getreidearten vor und gelangt daraus z. B. durch das Bier in den Harn. Phosphorsaure Magnesia.

Man erhält die Verbindung in Nadeln krystallisirt von der Zusammensetzung $(2MgO,HO),PO_5 + 14HO$ beim Verdunsten einer Auflösung von kohlensaurer Magnesia in Phosphorsäure, und scheidet sich auch beim Vermischen einer concentrirten Lösung von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron und schwefelsaurer Magnesia ab.

Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia: $(NH_4O,2MgO),PO_5 + 12HO$. Dieses Doppelsalz kommt in der Natur als Struvit und Guanit vor, findet sich zuweilen in Darm- und Harnsteinen und setzt sich aus faulendem Harn ab. Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

Man erhält es als weisses, krystallinisches, sehr schwerlösliches Pulver, wenn Phosphorsäure mit Lösungen von Magnesia- und Ammoniaksalzen zusammenkommt. Diese Verbindung ist sehr wichtig; man benutzt sie zur Erkennung und Abscheidung der Phosphorsäure, wie auch der Magnesia.

## Borsaure Magnesia. $MgO,BoO_3$.

In der Natur findet sich die Verbindung der Borsäure mit Magnesia krystallisirt von der Zusammensetzung $3MgO,4BoO_3$ unter dem Namen Boracit. Borsaure Magnesia.

Künstlich wird die borsaures Magnesia in Krystallnadeln von der Formel $MgO,BoO_3 + 8HO$ erhalten, wenn man kochende Lösungen von Bittersalz und Borax vermischt und erkalten lässt.

## Kieselsaure Magnesia.

Kieselsaure Magnesia.

Magnesia und Kieselsäure kommen in verschiedenen Verhältnissen verbunden in der Natur vor und bilden eine Reihe von Mineralien. Die wichtigeren sind folgende:

Meerschaum.

Meerschaum: $2MgO,3SiO_2 + aq$ Weisse, ins Gelbliche übergehende, milde, undurchsichtige, nur wenig fett anzufühlende Masse. Im Bruche ist er feinerdig, glanzlos, wird beim Streichen mit Stahl fettglänzend, saugt begierig Wasser an und hängt sich daher, wenn trocken, stark an die feuchte Zunge. Sein spec. Gewicht ist 1,3 bis 1,6.

Der beste Meerschaum stammt aus Kleinasien (Natolien), kommt aber auch mehr oder weniger werthvoll in Mähren, in Spanien, in der Krimm und in Griechenland vor.

Talk.

Talk: $4MgO,5SiO_2 + aq$. Perlmutterglänzende, durchscheinende blätterig-strahlige, derbe Masse, von weisser, gelber oder grüner Farbe.

Speckstein.

Speckstein: $4MgO,5SiO_2 + aq$. Fettglänzende, fettanzufühlende Massen, von weisser, gelber oder grauer Farbe.

Serpentin.

Serpentin: $3MgO,2SiO_2 + aq$. Dunkelgrünes, hellgrünes, gelbes, braunes, ins Schwärzliche übergehendes Gestein (Serpentinfels).

Asbest.

Asbest: $x(MgO,SiO_2) + x(CaO,SiO_2)$. Der Asbest (Federweiss, Amianth) enthält neben kieselsaurer Magnesia noch kieselsauren Kalk in wechselnden Mengen. Faserig, krystallinische Massen, von weisser, gelber oder grüner Farbe.

Gewerbliche Anwendung

Die Verbindungen der Magnesia mit Kieselsäure finden verschiedenartige Anwendungen. Der Meerschaum dient zur Verfertigung von Pfeifenköpfen, Cigarrenröhrchen und anderen Luxusgegenständen. Man unterscheidet ächten und unächten. Ersterer kommt in den Handel, wie er in der Natur gefunden wird, letzterer wird aus den Abfällen bei Bearbeitung des ächten Meerschaums erhalten. Künstlich soll er erhalten werden, durch Behandlung von Magnesia mit Wasserglas. Der Talk findet Anwendung zum Poliren des Alabasters und lackirten Leders, zum Bestreichen von Maschinen und Rädern, um die Reibung zu vermindern, und als Beimengung zur Schminke, um der Haut eine gewisse Weichheit zu verleihen. Der Speckstein (Seifenstein) wird zur Porzellan- und Seifenfabrikation benutzt, wie auch zur Verfertigung von Schmelztiegeln. Der Serpentin dient zur Anfertigung von Mörsern, Reibschalen, Leuchtern, Uhrgestellen, Bechern, Schreibzeugen und wird in den Baugewerken zu Einfassungen, Säulen, Gesimsen, Altären und dergleichen verwendet. Der Asbest dient zur Herstellung unverbrennlicher Gewebe, als Material zur Papierfabrikation (Amianthpapier) und mit Schwefelsäure getränkt zur Füllung von Zündfläschchen.

## Haloidsalze des Magnesiums.

### Chlormagnesium. MgCl.

Chlormagnesium.

Das Chlormagnesium findet sich im Meerwasser, im Steinsalz, in Mineral- und Brunnenwassern.

Im wasserfreien Zustande stellt es eine weisse, krystallinische, leicht zerfliessliche Salzmasse dar. In Wasser ist es leicht löslich und

schiesst aus seiner Lösung beim Abdampfen in Krystallen an, die der Formel MgCl,6HO entsprechen. Die Krystalle zerfliessen an der Luft und werden beim Erhitzen zersetzt, indem Salzsäure entweicht und Magnesia zurückbleibt.

Wasserfrei wird es erhalten, indem man eine Chlormagnesiumlösung mit Salmiak zur Trockne verdampft und den Rückstand zum Rothglühen erhitzt. Hierbei bildet das Chlormagnesium mit Chlorammonium ein Doppelsalz; letzteres wird beim Glühen zerlegt, Salmiak verflüchtigt sich, während das trockene Chlormagnesium als geschmolzene Masse zurückbleibt.

Das Chlormagnesium benutzt man zur Darstellung des Magnesiums und zur Bereitung anderer Magnesiaverbindungen.

Brom- und Jodmagnesium: MgBr und MgJ. Das Brom- und Jodmagnesium sind Bestandtheile des Meerwassers, der Salzsoolen und einiger Mineralquellen. Man benutzt sie zur Gewinnung von Brom und Jod.

---

## Glas.

Glas.

Mit dem Namen Glas bezeichnet man im Allgemeinen harte, durchsichtige Stoffe, welche einen muscheligen Bruch besitzen und in der Glühhitze schmelzen. Das gewöhnliche Glas ist eine Verbindung von Kieselsäure mit Metalloxyden, und zwar mit Kali oder Natron und mit Kalk oder Bleioxyd, wozu noch in den geringeren Glassorten andere kieselsaure Verbindungen kommen.

Eigenschaften des Glases.

Das Glas ist entweder durchsichtig oder undurchsichtig, farblos oder gefärbt. Sein spec. Gewicht schwankt nach seiner Zusammensetzung zwischen 2,39 bis 5,44. Bis zu einem gewissen Grade widersteht es dem zerstörenden Einflusse von Luft, Wasser, den Säuren (Flusssäure ausgenommen) und alkalischen Flüssigkeiten.

An feuchter Luft wird dem Glase Alkali entzogen, die Kieselsäure wird blosgelegt und lagert sich auf der Oberfläche ab. Dadurch verliert das Glas seine Farblosigkeit und Durchsichtigkeit, wird irisirend und zeigt im Sonnenlicht alle Farben des Regenbogens. Wärme beschleunigt das Verderben, ein Uebelstand, dem wir besonders an den Fenstern der Stallungen begegnen. Man nennt dies das Erblinden des Glases.

Wasser, warmes mehr als kaltes, wirkt zerstörend auf das Glas ein und bedingt, indem es Bestandtheile demselben entzieht, das Mattwerden. Die grösste zerstörende Wirkung aber üben die Alkalien, namentlich im gelösten Zustande aus.

Im Allgemeinen ist das Glas um so leichter zersetzbar, je grösser sein Gehalt an Basen. Ein solches Glas verliert bald seinen Glanz, läuft an der Luft an, wird irisirend und von Säuren unter Abscheidung gallertförmiger Kieselsäure vollständig zerstört.

In der Rothglühhitze ist es dehnbar und geschmeidig; in sehr hohen Hitzgraden wird es dünnflüssig und kann in diesem Zustande gegossen werden. Sein Schmelzpunkt erhöht sich je grösser der Gehalt des Glases an Kieselsäure ist; er nimmt ab, je mehr Alkali es enthält.

Lässt man Glas im geschmolzenen Zustande sehr langsam erkalten, oder erhält man es längere Zeit durch Erhitzen weich, so wird es in eine undurchsichtige Masse verwandelt, die unter dem Namen ent-

glastes Glas oder Reaumur'sches Porzellan bekannt ist. Der hierbei stattfindende chemische Prozess ist bis jetzt noch nicht erklärt.

Materialien zur Glasfabrikation.

Die Materialien deren man sich zur Fabrikation des Glases bedient, sind: Kieselsäure, Borsäure, Kali und Natron, Kalk, Blei-, Zink- und Wismuthoxyd.

Von diesen Materialien wird die in der Natur häufig vorkommende Kieselsäure als Sand oder Feuerstein angewendet. Für die besseren Glassorten verwendet man eisenfreien Sand, während zu gewöhnlichen Gläsern unreiner Sand, und nicht selten Mergel oder Lehm (kieselsaure Thonerde) in Anwendung kommt.

Als Ersatzmittel für Kieselsäure setzt man gewissen Glasmassen auch Borsäure zu und verwendet sie gewöhnlich in Gestalt von Borax (borsaures Natron). Die Borsäure befördert die Schmelzbarkeit der Glasmasse, ertheilt dem Glase einen grösseren Glanz und ist ein ausgezeichnetes Mittel gegen das Entglasen.

Kali wendet man in der Glasfabrikation meist in Form von Potasche an, und benutzt für gewöhnliche Glassorten die aus der Holzasche dargestellte rohe Potasche, für feinere Sorten dagegen das gereinigte kohlensaure Kali. Zur Darstellung des Natronglases dient die calcinirte Soda, welche des billigeren Preises wegen, der Potasche vorgezogen wird. In neuerer Zeit wendet man statt der Soda meist das Glaubersalz (schwefelsaures Natron) an, indem man dieses mit Kieselsäure und Kohle mengt, in hoher Temperatur zersetzt. Hierdurch wird die Schwefelsäure unter Bildung von Kohlenoxydgas zu schwefliger Säure reducirt, während das entstandene schwefligsaure Natron durch die Kieselsäure unter Freiwerden von schwefliger Säure zersetzt, kieselsaures Natron bildet.

Die Verbindungen der Kieselsäure mit den Alkalien, Kali und Natron, geben dem Glase Leichtflüssigkeit und Weiche. Das Kalisalz gibt dem Glase weniger Glanz als das Natronsalz, lässt es aber ungefärbt, während Natron dem Glase immer eine bläulich-grüne Färbung ertheilt.

Der Kalk wird entweder im rohen Zustande als kohlensaurer Kalk (Kalkstein, Kreide) oder gebrannt und gelöscht angewendet; in einigen Fabriken auch als kieselsaurer Kalk (Tafelspath). Der kieselsaure Kalk macht das Glas härter und glänzender, aber auch schwer schmelzbar, doch nicht in so hohem Grade wie die Verbindungen der Kieselsäure mit Magnesia und Thonerde.

Bleioxyd benutzt man in Form von Mennige, die während der Schmelzung Sauerstoff abgibt und sich in Bleioxyd verwandelt. Das bleihaltige Glas besitzt ein hohes spec. Gewicht, Weichheit, hohen Glanz, Farblosigkeit, Schleifbarkeit, hohes Lichtbrechungsvermögen, und zeichnet sich dadurch vor allen übrigen Gläsern aus.

Das Zinkoxyd, als Zinkweiss und das Wismuthoxyd, als salpetersaures Wismuthoxyd angewendet, ertheilen den Gläsern ähnliche Eigenschaften.

Ausser den angeführten Materialien kommen in der Natur Mineralien vor, welche alle Bestandtheile des Glases besitzen und daher in der Glasfabrikation mit Vortheil benützt werden. Es sind dies: der Feldspath, der Pechstein, der Bimsstein, der Basalt, viele Laven u. s. w. Auch manche Hochofen- und Eisenfrischschlaken finden Anwendung.

Ein weiteres Material zur Glasfabrikation, das in passendem Verhältnisse immer den Rohmaterialien zugesetzt wird, indem es die Schmelzung und Zersetzung befördert und erleichtert, ist das Bruchglas und

das Heerdglas. Ersteres sind zerbrochene Glasgefässe (Glasscherben, Glasbrocken), letzteres die geschmolzene Glasmasse, welche beim Zerspringen eines Tiegels in den Ofenraum fliesst und dort durch Asche verunreinigt wird.

Die oben angeführten Materialien werden wohl nur selten im reinen Zustande angewendet und enthalten fast immer Eisenoxydul, welches dem Glase eine grüne Farbe ertheilt. Man setzt daher bei der Fabrikation des weissen Glases dem Glassatze etwas Braunstein zu, welcher nach den bisherigen Erfahrungen als Entfärbungsmittel wirkt, indem die violette Farbe des kieselsauren Manganoxyduls die ihr complementäre Farbe des grünen kieselsauren Eisenoxyduls zerstört. So wie der Braunstein wirken auch das kohlensaure Nickeloxydul, die Smalte und das Zinkoxyd. Entfärbungsmittel.

In ähnlicher Absicht werden als Entfärbungsmittel angewendet die arsenige Säure, der Salpeter und die Mennige. Ihre Wirkung beruht auf der Abgabe von Sauerstoff in höherer Temperatur, wodurch die die Färbung verursachenden organischen Stoffe, oder die färbenden Metalloxyde höher oxydirt und hierdurch eine Entfärbung oder eine kaum bemerkbare Färbung bedingen.

Die zur Fabrikation des Glases bestimmten Materialien werden in bestimmten, je nach der Natur des darzustellenden Glases, wechselnden Verhältnissen innig gemengt (Glassatz), gewöhnlich vorher so erhitzt, dass sie zusammensintern (Fritten) und erst hierauf in den sog. Glashäfen, die aus schwer schmelzbarem Thon und gepulverten Chamottesteinen angefertigt, auf den Glashütten zusammengeschmolzen (Heissschüren). Fig. 82 zeigt im Durchschnitt einen Glasofen. Die Glashäfen h, welche durch die Oeffnungen o mit dem Glassatze gefüllt werden, stehen auf Brücken in dem ovalen Schmelzraum. Durch die Oeffnungen c c wird das Brennmaterial auf den Rost b gebracht, zu dem man durch den Kanal D gelangt. Die Flamme umspült in dem Gewölbe die Häfen, schlägt theils durch die Oeffnungen o heraus, theils geht sie in die seitlichen Räume des Ofens, um dort zum Fritten der Rohmaterialien zu dienen, welche man durch die verschliessbare Oeffnung l einträgt und herausschafft, während die heisse Luft durch den Schornstein z entweicht. Glasfabrikation.

Fig. 82.




Ist die Glasmasse im Schmelzen, so verbindet sich die Kieselsäure mit den vorhandenen Metalloxyden (Kali, Natron, Kalk, Thonerde, Bleioxyd) zu Glas, während die den Glassatz verunreinigenden Substanzen, namentlich Chlornatrium und Chlorkalium oder unzersetzt gebliebenes Glaubersalz, die an der Glasbildung keinen Antheil genommen, sich auf der Oberfläche als sogenannte Glasgalle ansammeln. Hierauf beginnt das Läutern, indem man die geschmolzene Glasmasse so weit erhitzt, dass sie dünnflüssig wird und dadurch das Absetzen von Sandkörner, wie das Entweichen von Gasblasen erleichtert. Nach vollendetem Läutern wird die Temperatur des Ofens vermindert (Kaltschüren), bis das Glas den Zustand der Zähflüssigkeit erreicht hat, welchen das Blasen, wie seine weitere Bearbeitung erfordert. Die geschmolzene Masse wird durch die Ofenöffnungen o herausgenommen und durch Blasen oder Giessen in beliebige Formen gebracht.

Die wichtigsten Glasarten sind das Fenster- und Bouteillenglas (sog. grünes Glas), das weisse Glas, Spiegelglas, Krystallglas, optisches Glas, Email, Strass und gefärbtes Glas.

Fensterglas. Das Fensterglas (Walzenglas und Mondglas oder englisches Kronglas) besteht im Wesentlichen vorzugsweise aus kieselsaurem Natron und kieselsaurem Kalk mit wechselnden Mengen von kieselsaurer Thonerde, Eisenoxydul oder Eisenoxyd. Zur Herstellung geringer Sorten Fensterglas verwendet man die Materialien im rohen Zustande, so rohe Potasche und rohe Soda, Holzasche, Pfannenstein der Salinen, Glaubersalz und gewöhnlichen Sand.

Bouteillenglas. Bouteillenglas (grünes Hohlglas) enthält vorwiegend kieselsauren Kalk mit kieselsaurer Thonerde, Kali, Magnesia und Eisenoxyd. Hierzu benutzt man die beim Fensterglas bereits angeführten rohen Materialien, ausserdem noch Kochsalz, den Rückstand aus Leuchtgasfabriken, Kalk, Lehm, Schlacken, Basalt und andere feldspathhaltige Mineralien. Aus diesem grüngefärbten Glas werden gewöhnlich Arzneigläser, Retorten, Kolben und Bouteillen dargestellt. Zu halbweissem Hohlglas verwendet man reinere, zu weissem Hohlglas fast eisenfreie Materialien. Aus halbweissem Glas werden Arzneiflaschen gefertigt, weisses Glas dagegen liefert Trinkgläser, Teller, Schalen, Kronleuchter und andere Luxusgegenstände. Zu letzteren gehört auch das französische Kronglas (Natron-Kalkglas) und das böhmische Kronglas (Kali-Kalkglas).

Spiegelglas. Spiegelglas besteht vorzugsweise aus kieselsaurem Natron mit kieselsaurem Kalk. Hierzu dienen nur reine Materialien. Man verwendet es zur Herstellung von Spiegeln und Fenstertafeln, die entweder geblasen oder gegossen und nachher geschliffen, behufs der Darstellung von Spiegeln aber auf einer Fläche mit einen Metallüberzug versehen werden. Zum Ueberziehen der Tafeln dient das Zinnamalgam (Quecksilber und Zinn), indem man Zinnfolie (Stanniol) auf der Oberfläche des Glases gleichmässig ausbreitet, auf diese Quecksilber giesst und das überschüssige Quecksilber durch gelindes Pressen entfernt. In neuerer Zeit wird zur Belegung von Spiegeln auch eine Versilberung angewendet, die wir beim Silber kennen lernen werden.

Krystallglas. Das Krystallglas enthält kieselsaures Kali und kieselsaures Bleioxyd. Es findet gegenwärtig für alle Luxusgegenstände Anwendung, wo Farblosigkeit und hoher Glanz verlangt werden.

Optisches Glas. Optisches Glas (Flintglas) besteht ebenfalls aus kieselsaurem Kali und kieselsaurem Bleioxyd, während das Kronglas bleifrei ist und vorzugsweise kieselsaures Kali enthält. Man verwendet beide für optische Zwecke zu Linsen für Fernröhre, Mikroscope, photographische Apparate u. s. w.

Email. **Email.** Unter diesem Namen versteht man eine farblose oder gefärbte Glasmasse, welche durch Zinnoxyd undurchsichtig gemacht worden ist. Auch das Milch- oder Beinglas ist ein durch phosphorsauren Kalk (Knochenasche) undurchsichtig gemachtes Glas. Man benutzt es zu Lampenschirmen, Thermometerscalen, Uhrzifferblättern u. s. w. Aehnlich ist das sog. Alabasterglas, eine sehr kieselsäurereiche unvollkommen geschmolzene Glasmasse. Das Eisglas, in seinem Ansehen aufthauendem Eise ähnlich, durch Eintauchen des noch glühend heissen Glasgegenstandes in kaltes Wasser erzeugt, bildet gegenwärtig eine eben so schöne als beliebte Glasverzierung.

Strass. Der Strass ist ein zur Darstellung künstlicher Edelsteine dienendes Gas, welches vorwiegend aus Kieselsäure, Borsäure, Bleioxyd, Kali und Natron besteht. Durch Färben des Strass mit gewissen Metall-

oxyden können dann die natürlich vorkommenden Edelsteine nachgeahmt werden. So erhält man aus farblosem Strass mit Antimon und Goldpurpur oder mit Eisenoxyd den Topas; durch länger anhaltendes Schmelzen der Topasmasse mit Strass den Rubin; aus Strass, Kupferoxyd, Chromoxyd den Smaragd; aus Strass und Kobaltoxyd den Saphir u. s. w. Künsliche Edelsteine.

Gefärbtes Glas, das im Allgemeinen die Zusammensetzung des gewöhnlichen Glases besitzt, wird durch einen Zusatz verschiedener Metalloxyde erzeugt. Man unterscheidet von den gefärbten Gläsern solche, die blos mit einer gefärbten Glasschicht überzogen sind (Ueberfangglas) und solche, welche durch ihre ganze Masse hindurch gefärbt sind. Rothes Glas erzeugt man durch Goldpurpur (Rubinglas), durch Kupferoxydul oder Eisenoxyd, gelbes durch antimonsaures Kali oder Uranoxyd, blaues durch Kobaltoxyd, violettes durch Braunstein, grünes durch Chromoxyd, Kupferoxyd oder Eisenoxydul, schwarzes durch Zusatz eines Gemenges von Eisenoxyduloxyd, Kupferoxyd, Braunstein und Smalte, durch Basalt oder durch Zusatz von Eisenfrischschlacken und anderen eisenhaltigen Gesteinen (Hyalith und Knopfglas). Gefärbtes Glas.

Zeiodelit. Steinharte, der Einwirkung der Luft und Säuren widerstehende, erst bei 120° C. (= 96° R.) schmelzende Masse. Man erhält sie, indem man 19 Th. Schwefel schmilzt und 24 Thl. Glaspulver einrührt, welche in Formen gegossen, beim Erkalten steinhart wird. Zeiodelit

Der Zeiodelit wird in neuerer Zeit zu verschiedenen Zwecken, besonders zur Auskleidung von Gefässen und Behältern, die von Säuren zerstört werden, angewendet (Schwefelsäurekammern aus Zeiodelitplatten). Er dient ferner zur Auskleidung von Bassins anstatt des Asphaltes und als Ersatz des hydraulischen Kalks, da die Masse Steine mit grosser Zähigkeit aneinander kittet. Gewerbliche Anwendung.

---

# C. Erdmetalle.

## Aluminium. Al.

Vorkommen. Das Aluminium findet sich in der Natur nie gediegen, wohl aber in sehr grosser Menge und sehr verbreitet in seinen Verbindungen. Seine Verbindung mit Sauerstoff, die sogenannte Thonerde, bildet in Verbindung mit Kieselsäure und Wasser den Thon, und als kieselsaure Thonerde einen Bestandtheil vieler Mineralien.

Eigenschaften. Das Aluminium ist weiss, von bläulichem Schimmer, dehnbar, lässt sich zu Blech auswalzen, zu sehr dünnen Blättchen ausschlagen und in feine Drähte ziehen. Sein spec. Gewicht beträgt 2,56. Es schmilzt in der Rothglühhitze und krystallisirt beim Erstarren.

An der Luft oxydirt es sich, wenn es zu einer Masse zusammengeschmolzen ist, nur schwierig, verbrennt aber, zu dünnen Blättchen ausgeschlagen, beim Erhitzen an der Luft unter Feuererscheinung. Es widersteht der Einwirkung des Wassers und wird selbst in der Rothglühhitze von Wasserdampf nur langsam oxydirt; in fein vertheiltem Zustande dagegen wird es beim Kochen in Wasser verändert. Salzsäure und Kalilauge lösen es unter Entwickelung von Wasserstoffgas leicht auf; Salpetersäure ist ohne Einwirkung.

Darstellung. Man erhält das Aluminium als ein graues, unter dem Polirstahl Metallglanz annehmendes Pulver durch Zersetzung des Chloraluminiums mit Kalium, indem man diese in einem Porzellantiegel erhitzt und das gebildete Chlorkalium durch Auslaugen mit Wasser entfernt.

In festen Massen wird es erhalten, wenn man über geschmolzenes Natrium Chloraluminiumdämpfe leitet. Hierbei wird Aluminium frei und von einem gleichzeitig gebildeten flüchtigen Doppelsalz (Chloraluminiumnatrium, $Al_2Cl_3,3NaCl$) eingeschlossen. Letzteres wird in der Rothglühhitze im Wasserstoffstrome verflüchtigt, während das Aluminium zu Kügelchen zusammenschmilzt, das man durch Auswaschen mit Wasser von dem noch anhängenden Chlornatrium befreit.

Zweckmässiger wendet man statt des Chloraluminiums den Kryolith, ein in Grönland in grossen Massen vorkommendes Mineral (Fluoraluminium — Fluornatrium) an, indem man diesen mit Chlornatrium mischt und mit Natrium heftig glüht.

Auch durch die Einwirkung des electrischen Stromes auf die geschmolzene Verbindung des Chloraluminiumnatriums wird das Aluminiummetall in Form kleiner Metallkugeln ausgeschieden, die man durch Umschmelzen unter einer schützenden Decke vereinigt.

Das Aluminium benutzt man zur Anfertigung von Luxusgegenständen der verschiedensten Art und zu Metalllegirungen. Seine Legirungen mit anderen Metallen, wie den Einfluss, den es auf die Eigenschaften anderer Metalle ausübt, werden wir bei den betreffenden Metallen kennen lernen. Durch Kalilauge erhalten die aus Aluminium gefertigten Gegenstände eine Art Moirirung, ähnlich der, welche auf Weissblech mit Säuren hervorgebracht wird. Gewerbliche Anwendung.

Die Hoffnung, das Aluminium werde das Silber und andere Metalle verdrängen, hat sich nicht bewährt, da es wegen seines immer noch hohen Preises und seiner bis jetzt bekannt gewordenen Eigenschaften diese zu ersetzen nicht im Stande ist. Es wird daher die Anwendung des Aluminiums vorerst blos für Luxusgegenstände beschränkt bleiben.

### Verbindungen des Aluminiums mit Sauerstoff.

Die einzige bekannte Sauerstoffverbindung des Aluminiums ist das Aluminiumoxyd $Al_2O_3$ auch Thonerde, Alaunerde genannt. Aluminium und Sauerstoff.

## Thonerde. $Al_2O_3$.

Die Thonerde kommt in der Natur krystallisirt vor und bildet sehr werthvolle Edelsteine. Sie findet sich blau gefärbt als Saphir, roth gefärbt als Rubin; im unreinen Zustande als Korund und Smirgel. Thonerde.

Künstlich dargestellt, bildet sie ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver. Im Knallgasgebläse schmilzt sie zu einer farblosen durchsichtigen Masse, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Ein geringer Zusatz einer Lösung von chromsaurem Kali färbt die geschmolzene Masse roth (künstlicher Rubin).

Mit Säuren bildet die Thonerde Salze, spielt aber gegen starke Basen die Rolle einer Säure und bildet mit denselben thonsaure Salze, welche sich in der Natur krystallisirt (Spinell) vorfinden, auch künstlich dargestellt werden können.

Man erhält die Thonerde durch Fällen einer Alaunlösung mit kohlensaurem Ammoniak, Auswaschen des Niederschlags mit Wasser, Trocknen und Glühen; einfacher durch heftiges Glühen von Ammoniakalaun.

Die aus einer Alaunlösung durch Ammoniak gefällte Thonerde ist ein Hydrat (Thonerdehydrat) $Al_2O_3,3HO$ und bildet in diesem Zustande eine gallertartige, in Säuren und alkalischen Flüssigkeiten leicht lösliche Masse. Es verliert das Wasser erst beim Glühen, verbindet sich dann nicht mehr mit Wasser, zieht aber sehr begierig Feuchtigkeit an. In der Natur finden sich einige krystallisirte Thonerdehydrate unter den Namen Diaspor ($Al_2O_3,HO$) und Hydrargyllit ($Al_2O_3,3HO$). Thonerdehydrat.

Der Saphir und der Rubin werden geschliffen und dienen als werthvolle Schmucksteine. Korund und Smirgel benutzt man wegen ihrer Härte zum Schleifen, Zersägen und Bohren der Edelsteine und des Glases, überhaupt als Putz- und Polirpulver. Gewerbliche Anwendung.

Das Thonerdehydrat findet als Beizmittel Anwendung in der Färberei, da es die Eigenschaft besitzt, mit Farbstoffen, überhaupt mit organischen Stoffen unlösliche Verbindungen einzugehen. Baumwollene Zeuge, Leinen, Garn nehmen aus Lösungen der Thonerdesalze die Thonerde auf, indem sie sich mit dieser verbinden. Werden nun solche gebeizte Stoffe durch die Auflösung eines Farbstoffs gezogen, so verbindet sich dieser mit der Thonerde und die Stoffe sind gefärbt. Daher die Anwendung der Thonerdesalze als Beizmittel in der Färbekunst. Aus-

serdem dient das Thonerdehydrat als Entfärbungsmittel für gefärbte organische Flüssigkeiten, zur Ausführung von Thonmalereien und zur Darstellung von Farbelaken aus Metallsalzen.

### Verbindungen der Thonerde mit Säuren.

## Thonerdesalze.

Thonerdesalze.

Die Thonerdesalze sind meist in Wasser löslich und besitzen einen eigenthümlich süss säuerlichen, zusammenziehenden Geschmack.

Erkennung derselben.

Erkannt werden die Thonerdesalze an dem Niederschlag, den Kali und Natron aus den Auflösungen der Thonerdesalze fällen (Thonerdehydrat), welcher sich im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löst, aus dieser Lösung aber durch Salmiak wieder gefällt wird.

Charakteristisch für die Thonerde und ihre Verbindungen ist ihr Verhalten zu salpetersaurer Kobaltoxydullösung, indem sie mit dieser befeuchtet, beim Erhitzen vor dem Löthrohr eine tief himmelblaue Färbung annehmen.

## Schwefelsaure Thonerde. $Al_2O_3,3SO_3$.

Schwefelsaure Thonerde.

Die schwefelsaure Thonerde findet sich in der Natur unter dem Namen Haarsalz oder Federalaun.

Künstlich dargestellt durch Erhitzen von eisenfreiem Thon mit Schwefelsäure, scheidet sie sich aus einer gesättigten wässerigen Lösung in perlmutterglänzenden, blätterigen Krystallen aus, welche wie das natürlich vorkommende Salz nach der Formel $Al_2O_3,3SO_3 + 18HO$ zusammengesetzt sind. Im Handel findet man sie in platten, viereckigen, durchscheinenden Tafeln von weisser Farbe unter dem Namen concentrirter Alaun.

Die schwefelsaure Thonerde wird im Grossen auf die angegebene Weise fabrikmässig dargestellt, in neuerer Zeit aus dem Kryolith (s. Alaun).

Gewerbliche Anwendung.

Man bedient sich der schwefelsauren Thonerde statt des Alauns in der Färberei, Zeugdruckerei und als Klärmittel vieler Flüssigkeiten.

## Alaune.

Alaune.

Die schwefelsaure Thonerde bildet mit schwefelsaurem Kali, Natron und Ammoniak Doppelsalze, welchen man im Allgemeinen den Namen Alaune beigelegt hat und folgende Zusammensetzung haben.

Kali-Alaun: $KO,SO_3 + Al_2O_3,3SO_3 + 24HO$;
Natron-Alaun: $NaO,SO_3 + Al_2O_3,3SO_3 + 24HO$;
Ammoniak-Alaun: $NH_4O,SO_3 + Al_2O_3,3SO_3 + 24HO$.

Im gewöhnlichen Leben bezeichnet man unter Alaun die Verbindung von schwefelsaurer Thonerde mit schwefelsaurem Kali, den Kalialaun und er ist es auch, der in den Gewerben am häufigsten Anwendung findet.

Kalialaun, (Alaun).

Kali-Alaun. Der Kalialaun, welcher hier und da in der Natur angetroffen wird, löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und scheidet sich beim Erkalten seiner Lösung in farblosen, durchsichtigen Octaëdern aus; daher sein Name octaëdrischer Alaun. Wird eine

bei + 50° C. (= 40° R.) mit Alaun gesättigte Lösung solange mit kohlensaurem Kali versetzt, als sich der entstandene Niederschlag (basisch-schwefelsaure Thonerde) wieder auflöst, so krystallisirt beim Erkalten der Alaun in Würfeln als sogenannter kubischer Alaun. Dieser wird im Handel wegen seiner Reinheit mehr geschätzt als der octaëdrische, weil letzterer meist schwefelsaures Eisenoxyd enthält, das seiner Anwendung namentlich in der Färberei hindernd im Wege steht, indem es die Farben verändert. Octaëdrischer u. kubischer Alaun.

Der Alaun besitzt einen süsslich zusammenziehenden Geschmack, schmilzt beim Erwärmen in seinem Krystallwasser, verliert bei stärkerem Erhitzen sein sämmtliches Wasser und stellt alsdann eine schwammartige Masse dar, bekannt unter dem Namen gebrannter Alaun. Mit Kohle geglüht bildet der Alaun eine pyrophorische Masse (Thonerde, Schwefelkalium und Kohle), die sich an feuchter Luft von selbst entzündet. Gebrannter Alaun.

Der gegenwärtig im Handel vorkommende Alaun wird im Grossen auf den Alaunwerken künstlich dargestellt, und zwar auf verschiedene Weise: entweder aus den Alaunerzen (Alaunstein, Alaunschiefer und Alaunerde), oder aus Thon mit Hilfe von Schwefelsäure, oder aus Kryolith. Darstellung des Alauns

Bei Tolfa in der Nähe von Rom kommt ein krystallisirtes Mineral der Alaunstein vor, aus welchem der römische Alaun gewonnen wird. Behufs seiner Darstellung wird der Alaunstein in eigenen Oefen erhitzt, der Rückstand mit Wasser ausgelaugt und die erhaltene Lösung zur Krystallisation verdampft. Die Darstellung des Alauns aus dem Alaunstein erklärt sich aus der Zusammensetzung des Letzteren, den man als eine Verbindung von wasserfreiem Alaun $KO,SO_3 + Al_2O_3,3SO_3$ und Thonerdehydrat $2(Al_2O_3,3HO)$ betrachten kann. Beim Erhitzen des Alaunsteins verliert das Hydrat sein Wasser, in Folge dessen bei der Behandlung mit Wasser die Thonerde zurückbleibt, während der Alaun sich auflöst. Aus dem Alaunstein. Römischer Alaun.

Der sogenannte römische Alaun ist immer durch Eisenoxyd röthlich gefärbt, welches aber beim Auflösen in Wasser zurückbleibt.

Die grösste Menge des im Handel vorkommenden Alauns wird aus dem Alaunschiefer und aus der Alaunerde erzeugt. Ersterer ist ein mit Schwefelkies durchdrungener, durch kohlige Theile stark gefärbter Thonschiefer oder Schieferthon; letztere ein mit Schwefelkies und Kohle oder mit Erdharz gemengter Thon von erdiger Beschaffenheit. Aus den Alaunschiefer und aus der Alaunerde.

Zur Darstellung des Alauns werden diese beiden, Schwefelkies und Thonerde enthaltenden Alaunerze, entweder einer freiwilligen Verwitterung überlassen, indem man sie an der Luft liegen lässt und von Zeit zu Zeit mit Wasser befeuchtet, oder sie werden einem Röstprozesse unterworfen. In beiden Fällen wird der Schwefelkies ($FeS_2$) durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft in schwefelsaures Eisenoxydul (Eisenvitriol) und in freie Schwefelsäure verwandelt, welche letztere mit der Thonerde sich zu schwefelsaurer Thonerde vereinigt.

Die verwitterte oder die geröstete Masse wird mit Wasser ausgelaugt, die rohe Lauge durch Abdampfen concentrirt, wobei sich Eisenvitriol ausscheidet. Die Mutterlauge wird mit schwefelsaurem Kali oder mit Chlorkalium versetzt und behufs der Gewinnung von Kali-Alaun zur Krystallisation gebracht.

Eine grosse Menge Alaun wird auch aus Thon (kieselsaure Thonerde) mit Hilfe von Schwefelsäure und schwefelsaurem Kali dargestellt. Zu diesem Behufe behandelt man Thon mit Schwefelsäure in der Wärme, Aus Thon.

versetzt die erhaltene Auflösung von schwefelsaurer Thonerde mit schwefelsaurem Kali, lässt erkalten und reinigt den in Körnern ausgeschiedenen Alaun durch Umkrystallisiren.

Aus Kryolith. In neuerer Zeit stellt man Alaun aus dem Kryolith dar, indem man ihn mit Schwefelsäure erhitzt und die zurückbleibende Masse (schwefelsaure Thonerde und zweifach-schwefelsaures Natron) mit wenig kaltem Wasser auslaugt, wobei letzteres sich löst. Der Rückstand (schwefelsaure Thonerde) wird in kochendem Wasser gelöst und durch Zusatz von schwefelsaurem Kali in Alaun übergeführt.

Aus anderen Rohmaterialien. Der Alaun wird, obwohl in kleiner Menge, auch durch Auslaugen alaunhaltiger Lava gewonnen, zuweilen werden auch zu diesem Zweck schwefelkiesreiche, thonhaltige, unwerthbare Steinkohlen als Rohmaterial zur Alaungewinnung ausgebeutet.

Unlöslicher Alaun. Unlöslicher Alaun (basischer Alaun). Weisses, in Wasser unlösliches Pulver, welches in seiner Zusammensetzung und seinem Verhalten mit dem Alaunstein übereinstimmt. Man erhält ihn durch Kochen einer Alaunlösung mit Thonerdehydrat oder indem man einer kochenden Alaunlösung so lange kohlensaures Kali zusetzt, bis der entstandene Niederschlag nicht wieder verschwindet.

Ammoniakalaun. Ammoniak-Alaun. Der Ammoniakalaun unterscheidet sich in seinem äusseren Ansehen nicht von dem Kalialaun, man erkennt ihn aber daran, dass er mit Kalk Ammoniak entwickelt. Dargestellt wird der Ammoniakalaun, indem man die schwefelsaure Thonerde haltende Mutterlauge statt mit Kalisalzen, mit einem Ammoniaksalz versetzt und verwendet hierzu schwefelsaures Ammoniak, welches als Nebenprodukt bei der Leuchtgasfabrikation gewonnen wird.

Natronalaun. Natron-Alaun. Der Natronalaun gleicht in den meisten Eigenschaften dem Kalialaun, ist für alle Anwendungen ebenso brauchbar als dieser, unterscheidet sich aber von demselben durch seine Leichtlöslichkeit in Wasser. Diese Eigenschaft erschwert die Reinigung des Natronalauns von fremden Salzen und macht es, dass bei der Alaunbereitung die Kali- und Ammoniaksalze nicht durch die billigeren Natronsalze ersetzt werden können.

Gewerbliche Anwendung des Alauns. Der Alaun findet in der Färberei und Zeugdruckerei eine sehr ausgedehnte Anwendung, indem die Thonerde, wie bereits erwähnt wurde, die Verbindung des Farbstoffs mit der Faser des Zeuges vermittelt. Auf dem Verhalten des Thonerdehydrats mit Farbstoffen sich zu verbinden, beruht auch die Anwendung des Alauns zur Darstellung der Lackfarben. In den Färbereien und Zeugdruckereien wird als Beizmittel die oben erwähnte Auflösung, aus welcher der kubische Alaun krystallisirt unter der Benennung neutraler Alaun der Anwendung des gewöhnlichen Alauns vorgezogen, weil sie die Thonerde ungemein leicht an die Pflanzenfaser abgibt und durch keine saure Reaction die Farben verändert.

Der Alaun dient auch als Klärungsmittel für trübes schlammiges Wasser, indem er aus dem Schlamm Thonerde aufnimmt und als unlöslicher Alaun niederfällt, welcher die in dem Wasser vertheilten fremden Stoffe mit zu Boden führt und dadurch das Wasser klärt; er dient ferner zum Härten des Gypses, zu Abgüssen von Münzen, und mit Kochsalz und Salpeter zum Färben des Goldes. Ausserdem wird der Alaun in der Weissgerberei benutzt, weil er die Eigenschaft besitzt, sich mit thierischer Haut zu vereinigen und den thierischen Leim halt-

bar zu machen; ferner als Läuterungsmittel beim Ausschmelzen des Talges, zum Leimen des Papiers, zur Herstellung des vegetabilischen Leims und endlich zur Darstellung anderer Thonerdesalze.

Salpetersaure Thonerde: $Al_2O_3,3NO_5 + 18HO$ entsteht beim Auflösen des Thonerdehydrats in Salpetersäure, krystallisirt schwierig, zerfliesst an der Luft und wird zuweilen in der Zeugdruckerei angewendet. Salpeters. Thonerde.

Phosphorsaure Thonerde: $Al_2O_3,PO_5$ bildet sich durch Fällung eises Thonerdesalzes mit gewöhnlichem phosphorsaurem Natron als ein weisser Niederschlag. Phosphors. Thonerde.

Der Türkis, ein Mineral von der Formel $2Al_2O_3,PO_5 + 5HO$ und durch Kupferoxyd blau gefärbt, wird als Schmuckstein verwendet.

## Verbindungen der Thonerde mit Kieselsäure.

Die Thonerde kommt in der Natur in verschiedenen Verhältnissen mit Kieselsäure verbunden vor; Verbindungen, die mit anderen kieselsauren Salzen im Mineralreiche sehr verbreitet und von grosser Wichtigkeit sind. Kieselsaure Thonerde.

Feldspath. Der gewöhnliche Feldspath (Kalifeldspath) $\left.\begin{matrix}KO\\Al_2O_3\end{matrix}\right\} 6SiO_2$ ist ein Doppelsalz von kohlensaurer Thonerde mit kieselsaurem Kali und führt den Namen Orthoklas. Er findet sich theils in schönen Krystallen, theils in krystallinischen Massen, von weisser, ins röthliche, graue, grüne und blaue übergehender Farbe, glasartigem Glanz, schwer schmelzbar und sehr verbreitet. Feldspath.

Der Natronfeldspath $\left.\begin{matrix}NaO\\Al_2O_3\end{matrix}\right\} 6SiO2$ unter dem Namen Albit bekannt, findet sich seltener, ebenfalls krystallisirt und leichter schmelzbar.

Auch andere Doppelsalze von kieselsaurem Kalk, Magnesia, Eisenoxydul, Eisenoxyd und Manganoxydul mit kieselsaurer Thonerde kommen im Mineralreiche zahlreich vor. Zu diesen gehören unter Anderem die Granaten.

Der gewöhnliche Feldspath dient als Zusatz bei der Porzellan- und Steingutbereitung, zur Glasur des Steinguts, zur Herstellung von Email, in der Glasfabrikation, zur Darstellung von Alaun und als Zuschlag beim Schmelzen der Kupfererze. Als gefärbter Feldspath wird er, wie auch die Granaten, zu Schmucksachen verwendet. Gewerbliche Anwendung.

## Thon.

Die verschiedenen Thonarten bestehen vorzugsweise aus wasserhaltiger kieselsaurer Thonerde, enthalten aber immer etwas kieselsaures Kali und verschiedene andere Stoffe beigemengt. Die Thone sind Zersetzungsprodukte alkalireicher Mineralien und Gebirgsarten, namentlich der Feldspathe und ähnlicher Verbindungen, auf welche Kohlensäure und Wasser zersetzend einwirkten, indem Kali und Kieselsäure entfernt wurden, während kieselsaure Thonerde mit unzersetztem Mineral und freier Kieselsäure zurückblieben, und durch Wasserströme weggeführt, in neuen Lagern abgesetzt wurden. Man findet den Thon von verschiedener Reinheit und mit verschiedenen Eigenschaften. Thon.

Kaolin oder Porzellanerde. Der Kaolin ist der reinste Kaolin.

Thon, er bildet eine grauweisse bis weisse, weich anzufühlende, zerreibliche Masse. Mit Wasser gibt er eine nur wenig bindende Masse, brennt sich weiss und ist im Porzellanofenfeuer nicht schmelzbar.

Plastischer Thon.

Plastischer Thon. Der reine Thon ist weiss oder gefärbt, bildet mit Wasser eine sehr zähe Masse und lässt sich in alle Formen bringen. Einen solchen Thon nennt man einen fetten, dagegen wird er ein magerer genannt, wenn er durch beigemengte Stoffe seine bildsame Eigenschaft verloren hat. Der plastische Thon brennt sich fest und ist im Porzellanofenfeuer unschmelzbar.

Töpferthon.

Töpferthon. Der gewöhnliche Töpferthon ist in seinen äusseren Eigenschaften dem plastischen Thon ähnlich, findet sich aber mit mehr oder weniger Quarzsand, kohlensaurem Kalk und Eisenoxyd gemengt vor, wodurch seine Eigenschaften verändert werden.

Gewerbliche Anwendung der Thone.

Die verschiedenen Thonarten bilden das Hauptmaterial zur Bereitung des Porzellans, des Steinguts und der Töpferwaaren, während der sehr unreine Thon der sogenannte Lehm zur Anfertigung von Ziegeln und Backsteinen Anwendung findet. In Frankreich werden aus einem Gemenge von Kaolin mit Feldspath, Quarz, gestossenem Glas, Bimsstein und etwas Eisenoxyd Cylinder geformt, leicht gebrannt, und als Walzen zur Zurichtung des Leders für Handschuhmacher und andere Gewerbe benutzt. Der gelbe Blansker Thon dient zur Hervorbringung eines schönen Braungelbs in der Papierfärberei; durch Schlämmen erhält man ein dem Goldgelb ähnliches Gelbbraun, durch schwaches Brennen alle Uebergänge von Gelb in Roth.

Mergel.

Mergel. Unter Mergel versteht man ein Gemenge von Thon, kohlensaurem Kalk, Sand und anderen zufälligen Beimengungen. Je nachdem der Kalk oder der Thon vorrherrschend ist, unterscheidet man Kalkmergel und Thonmergel.

Einige Mergel werden zu Töpferwaaren benutzt.

Walkererde.

Walkererde. Die Walkererde ist eine weiche, zerreibliche Masse von grauer, grünlicher und rother Farbe. Sie besitzt die Eigenschaft, sich in Wasser fein und schnell zu zertheilen und in diesem Zustande fette und ölige Stoffe aufzunehmen.

Gewerbliche Anwendung.

Sie dient zum Entfetten der Wollenstoffe (Walken des Tuches). Man benutzt sie auch gewöhnlich, zu Kugeln geformt, als sogenannte Fettkugeln zum Entfernen von Fettflecken aus Papier, Kleidungsstücken Fussböden, indem man sie mit Wasser oder Branntwein angerührt auf die Fettflecken bringt und nach dem Trocknen ausbürstet.

Ockererde.

Ockererde. Der Ocker ist ein Gemenge von Thon- und Eisenoxydhydrat. Je nach der Menge des Letzteren besitzt er eine verschiedene Farbe. Der Röthel oder die rothe Kreide ist ein Gemenge aus Thon und rothem Eisenocker. Die siennische Erde enthält neben Thon und Eisenoxyd noch Manganoxydhydrat.

Gewerbliche Anwendung.

Sie finden meist als Anstreichfarbe, gebrannt und ungebrannt, Anwendung.

Bolus.

Bolus. Weisse, graue, rothe oder braune aus Thonerde, Kieselsäure, Eisenoxyd, Kalk und Wasser bestehende Masse.

Gewerbliche Anwendung.

Mit Leinöl gibt er einen vortrefflichen Kitt zum Verkitten von Flaschen, die starke Säuren enthalten, sowie zum Verkitten der Glasfenster. Brauner Bolus findet als Zusatz zur Glasur der braunen Töpferwaaren Anwendung; im fein zertheilten Zustande als Polirpulver für Glas, Porzellan, geschliffene Steine und Metalle. Weisser Bolus in Wasser erweicht, mit Leimwasser und Gyps vermengt, dient als Kleister zum Aufziehen von Tapeten und Papierunterlagen für Tapeten.

## Ultramarin.

Der Lasurstein, ein aus Asien kommendes sehr seltenes Mineral enthält als wesentliche Bestandtheile Kieselsäure, Thonerde, Natron, Schwefelsäure und Schwefel. Er wird als werthvoller Schmuckstein benutzt und fand früher im feinzertheilten Zustande wegen seiner ausgezeichnet schönen blauen Farbe als Ultramarin in der Malerei Anwendung. Natürliches Ultramarin.

Das Ultramarin wird jetzt fabrikmässig dargestellt und kommt als künstliches Ultramarin im Handel vor. Die Darstellung desselben beginnt mit der Herstellung eines innigen Gemenges von fein geschlämmtem Kaolin (kieselsaure Thonerde) mit Schwefel und calcinirtem kohlensaurem Natron oder mit calcinirtem schwefelsaurem Natron und Kohle, das man in Tiegeln oder Kapseln erhitzt. Nach dem Glühen lässt man die Masse bei abgehaltener Luft erkalten, und behandelt sie feingepulvert öfters mit Wasser, wobei ein schönes grünes Pulver zurückbleibt, das als grünes Ultramarin einen Handelsartikel bildet. Das grüne Ultramarin kann als eine Verbindung von kieselsaurer Natron-Thonerde mit Zweifach-Schwefelnatrium ($4NaO,4Al_2O_3,9SiO_2 + NaS_2$) angenommen werden. Künstliches Ultramarin. Ultramarin-grün.

Aus diesem grünen Ultramarin wird nun das blaue Ultramarin durch schwaches Glühen an der Luft, am besten unter Zusatz von Schwefel dargestellt. Nach der Röstung wird die Masse fein gepulvert, zur Entfernung aller löslichen Salze mit Wasser ausgelaugt, getrocknet und zuletzt fein gemahlen. Ultramarin-blau.

Im Handel vorkommendes Ultramarin ist ein unfühlbares lasurblaues, in Wasser unlösliches Pulver. Durch heftiges Glühen an der Luft oder beim Uebergiessen mit Säuren wird die blaue Farbe desselben, wie die des natürlichen, zerstört. Uebergiesst man es mit Salzsäure, so entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas; es scheidet sich Schwefel und Kieselsäure ab, während Thonerde und Natron in Lösung bleiben. Dieses Verhalten gibt uns ein Mittel an die Hand, das Ultramarin von anderen blauen Farben zu unterscheiden. Man kann annehmen, es sei in dem blauen Ultramarin kieselsaure Natron-Thonerde mit Fünffach-Schwefelnatrium ($4NaO,4Al_2O_3,9SiO_2 + NaS_5$) vereinigt. Eigenschaften.

Das Ultramarin wird als Malerfarbe verwendet; es dient zum Malen und Tünchen auf Kalkgrund, in der Wasserglasmalerei, als Anstrichfarbe zum Tapetendruck, in der Bunt-Papierfabrikation, zum Drucke auf wollene, baumwollene, leinene und seidene Zeuge; ferner zum Weissen (Blauen genannt) des Papiers und der Wäsche, der Leinwand, des Zuckers, der Stärke, des Stearins zur Kerzenfabrikation und der Kalkmilch beim Anstreichen. Der Grund hiervon ist auf die Theorie der complementären Farben zurückzuführen, indem die den verschiedenen Stoffen anhängende gelbliche Farbe durch die complementäre blaue Farbe des Ultramarins zu Weiss ergänzend wirkt und dadurch dem Auge weiss erscheinen lassen. Gewerbliche Anwendung.

## Mörtel.

Unter Mörtel versteht man die dicke, breiartige Masse, welche zur Vereinigung der Bausteine und als Abputz verwendet wird. Man unterscheidet den gewöhnlichen Mörtel oder Luftmörtel und den Wassermörtel oder hydraulischen Mörtel. Letzterer erhärtet unter Wasser und eignet sich besonders zu Wasserbauten. Mörtel.

## Luftmörtel.

Luftmörtel.

Der gewöhnliche Mörtel oder Luftmörtel ist ein Gemenge aus Kalkbrei und Sand. Bringt man ein solches Gemenge in Form eines dicken Breies zwischen die Bausteine um sie mit einander zu verbinden, so wird es etwas fester, indem die Steine einen Theil des Wassers aufsaugen, während ein anderer Theil des Wassers an der Luft verdunstet. Das Kalkhydrat zieht aus der Luft Kohlensäure an, verwandelt sich in kohlensauren Kalk und vereinigt dadurch die Steine und den Sand zu einer festen Masse.

Zur Bereitung des Mörtels eignet sich am besten der fette Kalk, und als Zusatz eine Mischung von grob- und feinkörnigem Sand. Die Menge des Sandes richtet sich nach der Beschaffenheit des Kalkes; je fetter dieser ist desto mehr, je magerer desto weniger Sandzusatz verträgt der Kalkbrei. Gewöhnlich nimmt man auf 1 Kubikfuss Kalkbrei aus fettem Kalk bereitet 3 bis 4 Kubikfuss Sand, während der aus magerem Kalk dargestellte nur 1 bis $1^1/_2$ Kubikfuss Sand verträgt.

In Gegenden wo es an gutem Sand fehlt, namentlich aber für den Anputz auf Mauerwerke in Viehställen, wo Sandmörtel für die Dauer nicht haftet oder den Einwirkungen der Jauche widerstehen soll, benutzt man statt des Sandes mit Vortheil die Steinkohlenasche, die mit Kalk einen sehr schnell hart werdenden und an Härte zunehmenden Mörtel bildet.

Bei der Verwendung des Mörtels ist zu beachten, dass die zu verbindenden Steine, namentlich die porösen, die gebrannten Steine, vor dem Auftragen des Mörtels hinlänglich mit Wasser benetzt werden, damit die Steine durch Aufsaugen von Wasser den Mörtel nicht zu rasch austrocknen.

## Wassermörtel (hydraulischer Mörtel).

Wassermörtel oder hydraulischer Mörtel.

Der hydraulische Mörtel unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Mörtel dadurch, dass er in Berührung mit Wasser erhärtet.

Hydraulischer Kalk.

Die Kalksteine, welche zur Herstellung eines solchen Mörtels verwendet werden, nennt man hydraulischen Kalk. Im ungebrannten Zustande bestehen sie im Wesentlichen aus kohlensaurem Kalk und Thon (kieselsaurer Thonerde). Beim Brennen solcher thonhaltiger Kalksteine findet eine chemische Einwirkung beider Stoffe aufeinander statt und die gebrannte Masse gibt dann gepulvert und mit Wasser angerührt den hydraulischen Mörtel. Die Eigenschaft der hydraulischen Kalke unter Wasser mehr oder weniger rasch zu erhärten, hängt von ihrem Thongehalt ab, welcher bei der Behandlung mit Salzsäure ungelöst zurückbleibt. Im Allgemeinen liefern thonige Kalksteine von 10 bis 20 Proc. Thongehalt einen mittleren, solche mit 20 u. 30 Proc. Thon einen sehr guten hydraulischen Kalk.

## Cämente.

Cämente.

In der Natur finden sich Verbindungen von Kieselsäure, Thonerde, Alkalien und Kalk, welche mit Kalkbrei gemengt, denselben in hydraulischen Kalk verwandeln. Solche kieselsäurehaltige Substanzen nennt man im Allgemeinen Cämente, ein Ausdruck, der unrichtigerweise auch den hydraulischen Kalksteinen beigelegt wird.

Die Cämente lassen sich eintheilen: in natürliche Cämente und in künstliche Cämente. Die natürlichen Cämente sind vulkanische Produkte von erdigem Aussehen und können in dem Zustande, wie sie sich finden, zu hydraulischem Mörtel verwendet werden. Hieher gehören die Puzzolane, der Duckstein oder Trass und die Santorinerde. Natürliche Cämente.

Die Puzzolane ist ein vulkanisches Produkt, findet sich bei Puzzuoli in der Nähe von Neapel und bildet eine lockere, graue oder gelblichbraune Masse. Puzzolane.

Der Duckstein oder Trass findet sich im Brohlthal am Rhein in grosser Menge, ist ein Produkt der vielen vulkanischen Kegelberge der Rheinufer und wesentlich nichts Anderes als zertrümmerter Bimsstein. Er bildet erdige, schmutzig gelbe, ins Graue und Braune ziehende poröse oder dichte Massen. Duckstein oder Trass.

Die Santorinerde ist eine von den griechischen Inseln Santorin, Therasia und Aspronisi stammende, weiche, leicht zerreibliche, graue, erdige Masse. Sie ist ebenfalls vulkanischen Ursprungs und wird namentlich an der Küste von Dalmatien zu Wasserbauten benutzt. Santorinerde.

Die künstlichen Cämente werden durch Brennen von kalkhaltigem Thon dargestellt. Solche kalkige Thone werden beim Brennen, wie die natürlichen Cämente durch vulkanische Prozesse aufgeschlossen und dadurch in Cämente übergeführt. Künstliche Cämente.

Der englische Cäment (Parker's Cäment) fälschlich mit dem Namen Roman-Cäment (römischer Cäment) belegt wird in England aus thonigen Kalknieren, welche in mächtigen Thonlagern liegen, bereitet. Die nierenförmigen, gelblichbraunen Massen werden in Kalköfen gebrannt, sodann auf einer Mühle zu feinem Pulver gemahlen und ohne weiteren Zusatz zu schnell erhärtendem hydraulischem Mörtel angewendet. Solche Cämente bestehen im Wesentlichen aus Kieselsäure, Kalk, Thonerde, Kali, Natron, Eisenoxyd u. s. w. Englischer Cäment.

Der Portland-Cäment wird in England aus Flussthon dargestellt, den man mit Wasser und einer gewissen Menge gebrannten Kalk vermischt, trocknet, in Kalköfen brennt und auf Mühlen mahlt. In diesem Zustande stellt er ein graues bis grünliches Pulver dar, welches unter Wasser sehr rasch erhärtet. Seine wesentlichen Bestandtheile sind Kieselsäure, Thonerde, Kalk, Kali, Natron und Eisenoxyd. Portland-Cäment.

In den meisten Gegenden Deutschlands werden jetzt künstliche Cämente fabricirt, indem man Thon und Kalk in bestimmten Verhältnissen mengt und solche Gemenge oder auch natürliche Gemenge (Mergel) in Oefen brennt. Deutsche Cämente.

Zur Darstellung künstlicher Cämente werden auch benutzt die Aschen von Torf, Braun- und Steinkohlen, die bei der Alaunfabrikation aus Alaunschiefer und Alaunerde zurückbleibende Masse, Hochofenschlaken, gebrannte Töpfergeschirre, Porzellankapselnscherben u. s. w.

Gefärbte Cämente zu verschiedenen Zwecken erhält man durch Zusatz von gewissen Farben. So erhält man schwarzen Cäment durch Vermischen von weissem Cäment mit fein zertheiltem Braunstein; grünen mit Chromgrün oder grünem Zinnober; gelben mit Uranoxyd; orangefarbenen mit Chromgelb; rothen mit Menninge und Chromroth; braunen mit Englischroth; blauen mit Ultramarin oder Smalte. Farbige Cämente.

Das Festwerden und Erhärten der hydraulischen Kalke und Cämente unter Wasser beruht auf der Bildung einer wasserhaltigen Doppelverbindung der Kieselsäure mit Thonerde und Kalk (kieselsaure Kalk-Thonerde und Wasser), welche beim Zusammenkommen von Kalkhydrat und leicht zersetzbaren kieselsauren Verbindungen stattfindet. Erhärten hydraul. Kalke und Cämente.

14 *

Gewerbliche Anwendung.

Der hydraulische Mörtel ist ein ausgezeichnetes Mittel für Wasserbauten und Wasserbehälter, zu Wasserleitungen (Drainageröhren), zum Bewurf feuchter Stellen an Gebäuden und eignet sich ganz besonders zu architectonischen Verzierungen. Er dient ferner zum Anstrich von Holz, zur Erhaltung des Holzes im Meerwasser, zur Bereitung von Kitt, zum Belegen der Hausfluren, Frucht- und Heuböden und zu Trottoirs. Ausserdem dienen die Cämente zur Herstellung von Krystallisationsgefässen und zur Fabrikation künstlicher Steine und Steinplatten. Die farbigen Cämente eignen sich ganz besonders zu architectonischen Verzierungen, Fussböden und erhalten durch Schleifen mit einer etwas verdünnten Lösung von Wasserglas marmorähnlichen Glanz. Auch dient eine Mischung von fein gepulvertem Kalkstein mit Natron-Wasserglas zu gleichen Zwecken. Solche Massen müssen aber nach dem Trocknen und Festwerden mit einer Chlorcalciumlösung abgewaschen werden, um die lösliche kieselsaure Verbindung in eine unlösliche überzuführen. Hierher gehört auch die Anfertigung künstlicher Schleifsteine aus gemahlenem Gyps, Bimsstein oder Smirgel und Natron-Wasserglas.

## Thonwaaren.

Thonwaaren.

Die gewerbliche Anwendung der Thonarten zur Anfertigung der Thonwaaren beruht auf der Möglichkeit, aus Thon Gegenstände zu formen und diesen durch Brennen eine gewisse Festigkeit zu ertheilen.

Beim Brennen der aus Thonbrei geformten Gegenstände verlieren sie das Wasser, bleiben porös und lassen das Wasser durchsickern. Man benutzt daher um ein Thongefäss zur Aufnahme einer Flüssigkeit tauglich zu machen, entweder ein Gemenge, das beim Brennen eine halbverglaste Masse bildet, oder man überzieht das Geräthe mit einem in der Hitze schmelzbaren Glase (Glasur).

Nach diesem theilt man die Thonwaaren ein in solche, die aus einer halbverglasten Masse bestehen (Porzellan, Wedgwoodgeschirr, Steinzeug) und in poröse Thonwaaren, die entweder im unglasirten Zustande als rauhe Waare oder nach Bedarf mit Glasur (glasirte Waare) überzogen sind.

## Porzellan.

Porzellan.

Bei der Fabrikation des Porzellans wird der Porzellanthon (Kaolin) feingeschlämmt mit feingemahlenem Feldspath, mit oder ohne Zufügung von Quarz innig gemischt und mit Wasser gemengt. Die Masse wird in Gypskästen oder durch Pressen in hanfenen Säcken von dem grössten Theile des Wassers wieder befreit und längere Zeit in feuchten Kellern aufbewahrt, wo sie eine Art Gährung erleidet, gleichförmiger und bildsamer wird. Das Formen der Gegenstände bewerkstelligt man auf der Töpferscheibe oder durch Pressen, häufig auch indem man die breiartige Masse in Gypsformen giesst, welche das Wasser aufsaugen.

Das Brennen des Porzellans geschieht in eigenen Oefen. Ein solcher Porzellanofen hat gewöhnlich eine cylindrische Form, enthält wie Fig. 83 zeigt meist drei Abtheilungen, welche durch Feueröffnungen mit einander in Verbindung stehen und je mit einer Thüre zum Einsetzen und Ausnehmen des Porzellans versehen sind.



Fig. 83.

Die lufttrockenen Gegenstände werden in solchen Oefen zuerst einer gelinden Hitze ausgesetzt (Flattir-, Lavir- oder Vorfeuer), sie werden roh gebrannt, was in der mittleren und oberen Abtheilung dem Verglühraum geschieht. Dabei werden sie fest bleiben aber noch porös. Die poröse Masse wird hierauf glasirt, indem man sie in Wasser, welches fein zertheilten Feldspath enthält oder in eine Glasurbrühe (gemahlene, mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührte Glasurmasse aus Quarz, Kaolin, Kalk oder Gyps und Porzellanscherben zusammengesetzt) eintaucht. Hierdurch wird das Wasser von der porösen Masse aufgesaugt, während der Feldspath oder die Glasurmasse die Oberfläche mit einer dünnen Schicht überzieht. Das Porzellan wird nun zum zweitenmal in der unteren Abtheilung, dem Glattbrennraum stärker gebrannt (gar gebrannt), wobei es sich sehr zusammenzieht und die Glasur theils in der Masse, theils auf der Oberfläche derselben zum Schmelzen kommt.


Fig. 84.

Das in den Ofen eingesetzte Porzellan darf beim Brennen nicht unmittelbar von der Flamme getroffen werden, wie auch die einzelnen Gegenstände sich nach dem Glasiren nicht berühren dürfen. Man schützt daher das Porzellan vor unmittelbarer Berührung, indem man es in feuerfeste Kapseln Fig. 84 einschliesst und so in den Ofen einsetzt.

Die Porzellanmalerei beruht auf dem Verhalten mancher Metalloxyde, mit schmelzbaren, kieselsauren Verbindungen farbige Gläser zu bilden, was sowohl unter als über der Glasur geschehen kann. Porzellanmalerei.

Das Bemalen des Porzellans unter der Glasur geschieht dadurch, dass man solche gefärbte Gläser oder die Bestandtheile derselben auf die Porzellanmasse aufträgt und durch Schmelzen befestigt. Als Farben, die im Porzellanofen keine Veränderung erleiden (Scharffeuerfarben) finden Verwendung für Blau: Kobaltoxyd; Grün: Chromoxyd; Gelb: Titanoxyd; Violett, Braun und Schwarz: Manganoxyd; Roth, Braun, Violett und Gelb: Eisenoxyd; Orange und Schwarz: Uranoxyd.

Viele Verbindungen, die sonst sehr schöne Farben liefern, sind für das Aufschmelzen unter der Glasur unbrauchbar, weil sie sich bei der hohen Hitze des Porzellanofens zersetzen. Man muss sie deshalb mit einem leicht flüssigen, gewöhnlich bleihaltigem Glase mengen, mit einem flüchtigen Oel (Terpentinöl oder Lavendelöl) anreiben, auf die Glasur auftragen, und in einer sog. Muffel bei niedriger Temperatur vorsichtig aufschmelzen (Muffelfarben). Als solche werden die bereits angeführten Metalloxyde und Gemenge derselben angewendet, so z. B. für Schwarz: Kobalt- und Manganoxyd; mannigfaltige Abstufungen von Blau: Kobaltoxydul und Zinkoxyd; Blaugrün: Chrom- und Kobaltoxyd; Zinnoberroth: Chromzinnober (basisch-chromsaures Bleioxyd) und durch Mischen desselben mit Kobaltoxyd braune und grünliche Halbtöne;

Carminroth: Goldpurpur und durch Zusatz von Chlorsilber, Kobaltoxyd, Manganoxyd verschiedene rothe Farbentöne; Gelb: Antimonoxyd, chromsaures Bleioxyd oder chromsauren Baryt; Grau: Platinchlorid und Platinsalmiak.

Fig. 85.



Die Muffel Fig. 85, welche zum Einbrennen der Farben dient, ist aus feuerfestem Thon gefertigt. Die Vorderwand dient als Thür zum Eintragen der Gegenstände, das Rohr o zur Beobachtung der Temperatur und des Flusses der Farbe, während aus dem Rohr m der Dampf des flüchtigen Oels entweicht.

Das Vergolden, Versilbern und Verplatiniren geschieht durch inniges Vermischen von fein zertheiltem Gold, Silber, Platin (s. diese Metalle) mit einem Flussmittel (basisch-salpetersaures Wismuthoxyd) und Terpentinöl, Auftragen auf Porzellan und Einbrennen in der Muffel. Den Metallen, welche nach dem Aufbrennen matt erscheinen, wird der Glanz durch Poliren mit einem Polirsteine aus Achat oder Blutstein ertheilt. Verschieden von der erwähnten Vergoldung wird eine Glanzvergoldung erhalten, durch Einbrennen einer Lösung von Schwefel- oder Knallgold in Schwefelbalsam, deren Glanz nicht durch Poliren, sondern schon während des Brennens entsteht; man nennt sie Meissner Vergoldung.

Frittenporzellan.

Die englischen und französischen Porzellanfabriken verfertigen häufig eine Porzellanmasse aus einem Gemenge von Porzellanthon, Kieselsäure, Knochenasche, Soda und Zinnoxyd, die bei niedriger Temperatur gebrannt, durchscheinend, dem ächten Porzellan ähnlich und mit einer leicht schmelzbaren, bleihaltigen Glasur versehen ist. Dieses unächte Porzellan nennt man Frittenporzellan.

Biscuit.

Man verfertigt auch eine Art Porzellan, welches unglasirt, von gelblicher Farbe mit wachsähnlicher Oberfläche als sogenanntes Biscuit in den Handel kommt, und zu Statuen und Figuren Verwendung findet.

## Steinzeug.

Steinzeug oder Steingut.

Das Steinzeug oder Steingut wird aus weniger reinem Thon verfertigt, welcher beim Glühen halbverglast und dadurch seine Porosität verliert. Das Brennen geschieht gewöhnlich in liegenden Oefen, ähnlich den Töpferöfen. Die Steinzeuggeschirre sind schon im unglasirten Zustande dicht genug um Flüssigkeiten aufzunehmen, werden aber dennoch mit einer Glasur überzogen, indem man in den Ofen Kochsalz wirft. Bei der hohen Temperatur des Ofens verdampft das Kochsalz (Chlornatrium), bildet in Berührung mit Thon und Wasserdämpfen Chlorwasserstoff und eine leicht schmelzbare kieselsaure Natron-Thonerdeverbindung, welche letztere die Oberfläche der Geräthe als Glasur überzieht.

Die steinzeugenen Geräthe, meistens von grauer Farbe, eignen sich nicht als Kochgeschirre, weil sie einen raschen Temperaturwechsel sehr schlecht vertragen, dagegen ist das Steinzeug sehr geeignet zur Anfertigung von Mineralwasserkrügen und Säureflaschen, für chemische Apparate (Woulff'sche Flaschen, Gaskrüge, Verbindungsröhren), für Gefässe zum Einmachen der Früchte in Essig und Salz, zum Aufbewahren von Schmalz u. s. w.

Wedgwood.

Das weisse oder gefärbte unglasirte englische Steinzeug oder Wedgwood wird aus sehr fettem Thon unter Zusatz von Flussmitteln angefertigt, bildet eine halbgeschmolzene Masse und hat porzellanähnliches Ansehen.

## Fayence.

Die Fayence, von der man die feine weisse und die gemeine Fayence unterscheidet, gehört zu den porösen Thonwaaren. Fayence.

Zur Herstellung der feinen Fayence benutzt man Gemenge aus verschiedenen Thonsorten unter Zusatz von feingemahlenem Quarz, Feuerstein oder Sand und übergiesst die daraus geformten Gegenstände mit einer leicht schmelzbaren, durchsichtigen, farblosen Glasur. Man benutzt die feine Fayence zur Anfertigung von Koch- und Essgeschirren, sowie zu verschiedenen Luxusgegenständen.

Zur Anfertigung von gemeiner Fayence dient gefärter Thon, dem häufig viel kohlensaurer Kalk beigemengt ist. Der hierzu dienende Thon erträgt beim Brennen keine sehr hohe Temperatur, ohne zu schmelzen, aus welchem Grunde auch die Glasur sehr leicht schmelzbar sein muss. Sie enthält meistens Bleioxyd. Ein Zusatz von Zinnoxyd macht die Glasur undurchsichtig; Braunstein: schwarzbraun; Kupferoxyd: grün; Smalte: blau; Neapelgelb: gelb und violett Braunstein und Salpeter. Die gemeine Fayence findet hauptsächlich Anwendung zur Herstellung von Geschirren, die nicht erwärmt werden, ferner zu Ofenkacheln und architectonischen Verzierungen.

Das Brennen der Fayence geschieht nach sorgfältigem Austrocknen der Waare, wie das Porzellan in stehenden Oefen und zwar das erste Mal ohne, das zweite Mal mit Glasur.

Das Verzieren der Fayence geschieht auf verschiedene Art unter der Glasur, theils durch Bemalen, theils durch Bedrucken, wozu man im Allgemeinen dieselben Farben benutzen kann, welche zum Bemalen des Porzellans gebraucht werden. Zur Verzierung der Fayence bedient man sich häufig der Metalllüster, welche als glänzende Metallüberzüge durch Auftragen verschiedener Metallverbindungen in Folge von Reduction im Muffelofen entstehen. So erhält man z. B. durch Auftragen und Brennen einer Lösung von Schwefelgold oder Knallgold in Schwefelbalsam, den Goldlüster; von Platinchlorid mit Terpentinöl, den Platinlüster; von bleihaltigem Glas mit Zusatz von Chlorsilber und Wismuthweiss den Käferflügeldeckenlüster u. s. w.

Thonpfeifen. An die Fabrikation der Fayence schliesst sich die der weissen Thonpfeifen an. Das Material zu denselben ist ein feiner, bildsamer, sich weiss brennender, eisen-, kalk- und sandfreier Thon. Aus einer solchen Thonmasse werden die Pfeifen in messingen Formen gebildet, geglättet, getrocknet und in Kapseln gebrannt. Thonpfeifen.

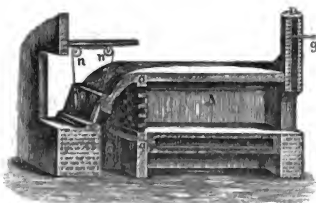
## Gewöhnliche Töpferwaaren.

Zur Herstellung der gewöhnlichen Töpferwaaren verwendet man einen fast überall vorkommenden, gefärbten, eisen- und kalkhaltigen Thon. Der Vorbereitung des Töpferthons wird wenig Sorgfalt zugewendet, indem man ihn blos mit Wasser durchfeuchtet (einsumpft) einige Zeit liegen lässt, durchknetet und die beigemengten Steinchen daraus entfernt. Das Formen der Geschirre geschieht auf der Drehscheibe. Man versieht dieselben um ihnen die erforderliche Undurchdringlichkeit für Flüssigkeiten zu ertheilen, mit einer Glasur. Das Glasiren geschieht gewöhnlich durch Bestäuben, indem man die lufttrockene Waare zuerst in eine Schlempe aus fettem Thon eintaucht und dann mit Bleioxyd, oder einem Gemenge von Bleioxyd, Thon und Sand, seltener mit Bleiglanz Gewöhnliche Töpferwaaren.

(Schwefelblei) übersiebt, welche beim Brennen einen leicht schmelzbaren glasigen Ueberzug (kieselsaure Bleioxyd-Thonerde) bilden. Anstatt des Bleiglanzes ist in neuerer Zeit die Zinkblende (Schwefelzink), gemengt mit Glaubersalz und Sand zum Glasiren empfohlen worden. Beim Brennen dieses Glasursatzes entweicht schweflige Säure, während Zinkoxyd und Natron mit der Kieselsäure des Sandes und der Thonerde zu einem zinkhaltigen Glase zusammenschmelzen. Zuweilen ertheilt man der Glasur durch Zusatz zum Glasursatze eine Farbe; so durch Hammerschlag eine braune, durch Kupferoxyd eine grüne, durch Braunstein eine braune, durch Grauspiessglanzerz eine gelbe, durch Zinnoxyd eine weisse und durch Smalte eine blaue Farbe.

Bleihaltige Glasuren können leicht schädliche Folgen für die Gesundheit der Menschen haben, namentlich dann, wenn in solchen Gefässen saure Speisen aufbewahrt werden. Mann zieht deshalb bleifreie Glasuren jenen vor. Für bleifreie Glasuren werden empfohlen Gemenge von kohlensaurem Natron, Sand und Thon; von Quarz, Glas, Salz, Pfeifenthon und Borax oder von Borax, Feldspath und Thon.

Fig. 86.



Der in Deutschland zum Brennen gewöhnlicher Töpferwaare gebräuchliche Töpferofen ist ein liegender Flammenofen Fig. 86. Das Gewölbe des Feuerraums B leitet die Flamme vom Roste r durch die Kanäle aa und durch den mit der Waare angefüllten Brennraum A nach der während des Brennens vermauerten Einsatzthüre b, von wo sie in den Schornstein D gelangt, der zur Regulirung des Feuers mit einem Schieber g versehen ist. Der Kanal p hält das Gemäuer trocken; das Gewicht o dient zum Aufziehen der Thüre e.

Kühlkrüge.

Als unglasirte, sehr poröse Thongefässe sind die Alkarazzas oder Kühlkrüge zu erwähnen, welche in warmen Ländern zum Abkühlen des Trinkwassers gebraucht werden. Füllt man solche Krüge mit Wasser, so lassen sie dieses durchsickern und verdampft an der Oberfläche. Hierbei wird dem in dem Gefässe befindlichen Wasser theilweise Wärme entzogen und dadurch der Inhalt abgekühlt.

Schmelztiegel.

Schmelztiegel. In der Natur finden sich Thonsorten vor, die wegen ihrer grossen Feuerbeständigkeit zur Anfertigung von Schmelztiegeln dienen. Ein Thon, welcher weniger feuerbeständig ist, kann durch Zusatz von Kieselsäure oder Graphit eine grössere Feuerbeständigkeit erhalten. Die sog. Passauer- oder Graphittiegel werden aus einem Gemenge von Thon und Graphit angefertigt und eignen sich vorzugsweise zum Schmelzen von Metallen. In England benutzt man Tiegel, welche aus Thon und Kohks angefertigt werden. Die sog. hessischen Schmelztiegel, die aus kalkfreiem, feuerfestem Thon mit Zusatz von Sand angefertigt werden, eignen sich zu manchen Operationen nicht, weil sie von Alkalien, Bleioxyd u. s. w. durchlöchert werden, indem diese mit der Kieselsäure des Sandes und des Thons leicht schmelzbare Verbindungen bilden. Auch wegen ihres groben Korns sind sie zum Schmelzen werthvoller Metalle nicht zu empfehlen.

## Ziegel.

Der Lehm, ein unreiner mit Steintrümmern und Pflanzenresten gemengter Thon findet eine sehr wichtige Anwendung zur Anfertigung der Ziegel und Backsteine. Die Vorbereitung des Lehms beschränkt sich auf das Einweichen desselben in Wasser (Einsumpfen) und Durchkneten, wodurch Steine und gröbere Theile (Kieselgerölle, Kalksteine, Gyps, Schwefelkies) entfernt werden. Auf die Entfernung der genannten Körper muss der Arbeiter die möglichste Aufmerksamkeit verwenden, weil ihr Vorhandensein die nachtheiligsten Einflüsse auf die Ziegelmasse ausübt und die Sicherheit der Gebäude gefährdet. Die Kieselgerölle zersprengen beim Brennen die Ziegel, da sie sich ausdehnen, während der Thon sich zusammenzieht; der kohlensaure Kalk und der Gyps werden gebrannt, ziehen in diesem Zustande an der Luft Kohlensäure und Wasser an, und zerbröckeln dadurch die Steine. Dieselbe Erscheinung der Zerstörung der Ziegel findet statt bei Anwesenheit von Schwefelkies (Schwefeleisen), welches nach dem Brennen durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft in Eisenvitriol übergeht, der schon nach kurzer Zeit durch Auswittern das Mürbwerden der Ziegel bedingt. Ziegel.

Die Masse wird zur Verhinderung des Schwindens meistens mit Sand, Kohlenklein u. s. w. gemengt, in Formen gestrichen, an der Luft getrocknet, und im lufttrocknen Zustande in verschieden construirten Oefen gebrannt. Als Brennmaterial dienen Holz, Torf und Steinkohlen.

Beim Brennen der Ziegel muss die Hitze an allen Stellen möglichst gleichförmig sein, was aber nie vollkommen erreicht werden kann. An den heissesten Stellen wird der Thon oft halb geschmolzen, die Ziegel haben eine oberflächliche Schmelzung erlitten (Klinker), und eignen sich als Bausteine nicht, dagegen sind sie für Bassins und dergleichen Bauten sehr geeignet. Ziegel, welche noch nicht gar gebrannt sind, werden beim nächsten Brande wieder in den Ofen eingesetzt. Sollen die Ziegel eine bedeutende Dichte erlangen, so werden sie vor dem Brennen gepresst; sollen sie dagegen sehr locker und porös sein, so versetzt man die Thonmasse mit Theer, Sägespänen und anderen beim Brennen verkohlenden Körpern. Die rothe Farbe der Ziegel rührt von dem darin enthaltenen Eisenoxyd her. Das Glasiren der Ziegel, um sie für Wasser undurchdringlich zu machen geschieht nur selten, ist dieses der Fall, so benutzt man zur Glasur Salz, Bleioxyd oder Braunstein. In Gegenden, wo Infusorienthon vorkommt, fabricirt man sehr leichte, nicht schmelzbare, die Wärme schlecht leitende Ziegel.

Die gebrannte Thonerde benutzt man auch als Klärmittel für Wein, Bier, Essig, Liqueure u. s. w. Zu diesem Behufe werden kalkfreie Ziegelstücke, am besten gebrannte Dachziegel, Scherben von Blumentöpfen, unglasirtes Töpfergeschirr zu Pulver zerstossen, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Von diesem Pulver schüttet man, nach Verhältniss in die zu klärende Flüssigkeit, arbeitet tüchtig durch und lässt absetzen. Gebrannte Thonerde als Klärmittel für trübe Flüssigkeiten.

Feuerfeste Steine (Charmottesteine). Für Feueranlagen ist es von grossem Werthe, Steine zu besitzen, welche nicht wie die Ziegel bei hohen Hitzegraden erweichen oder schmelzen. Zu diesem Zweck verfertigt man Steine aus feuerfestem Thon unter Zusatz von gebrannten Thonscherben (Cäment) um die Strengflüssigkeit des Thons zu steigern. Charmottesteine.

Man fertigt aus dieser feuerfesten Masse nicht nur Steine, sondern

sie wird auch benutzt für Ofenfutter, Platten, Röhren, Kapseln, Tiegel, Muffeln, Beschläge u. s. w.

Dinas. An diese feuerfesten Steine schliessen sich die englischen feuerfesten Quarzziegel oder Dinas an. Diese werden aus Quarz und wenig Kalk gebrannt, sind äusserst feuerbeständig, wenig Wärme leitend, so dass sie bei stärkstem Feuer äusserlich nur wenig warm werden. Sie eignen sich vorzugsweise für Kupfer- und Zinköfen, Flammöfen und Gasretorten.

## Haloidsalze des Aluminiums.

### Chloraluminium. $Al_2Cl_3$.

Chloraluminium. Das wasserfreie Chloraluminium bildet kleine, gelblichweisse, leicht zerfliessliche, sehr flüchtige, an der Luft rauchende, krystallinische Blättchen.

Man erhält es, wenn man über ein inniges Gemenge von Thonerde und Kohle, das zum Glühen erhitzt wird, trocknes Chlorgas leitet. Hierbei verbindet sich die Kohle mit dem Sauerstoff der Thonerde (Aluminiumoxyd) zu Kohlenoxydgas und das Chlor mit dem Aluminium zu wasserfreiem Chloraluminium. Durch Behandlung von Thonerde oder Thonerdehydrat mit Chlorwasserstoffsäure erhält man eine Lösung von wasserhaltigem Chloraluminium, aus der sich bei langsamem Verdunsten leicht zerfliessliche Krystalle ($Al_2Cl_3$, 12HO) abscheiden. Beim Erhitzen dieser Krystalle entweichen Wasser und Chlorwasserstoffsäure, während reine Thonerde zurückbleibt.

Anwendung. Das Chloraluminium dient zur Darstellung des Aluminiums.

### Fluoraluminium. $Al_2Fl_3$.

Fluoraluminium. Das Fluoraluminium bildet grosse, würfelförmige, farblose Krystalle, die sich in der Rothglühhitze sublimiren lassen. Es bildet sich durch Auflösen von Thonerde in Fluorwasserstoffsäure, oder beim Glühen von Aluminium in Kieselfluorgas.

Kryolith. In Grönland findet sich das Fluoraluminium verbunden mit Fluornatrium ($3NaFl,Al_2Fl_3$) als Mineral in farblosen, krystallinischen Massen, unter dem Namen Kryolith. Der Kryolith ist in neuer Zeit für die Darstellung des Aluminiums sehr wichtig geworden (s. Alaun), und kommt in Norddeutschland unter dem Namen Mineralsoda zur Bereitung der Seifensiederlauge in dem Handel vor.

Topas. Der Topas, eine Verbindung von Fluoraluminium mit kieselsaurer Thonerde, ist wegen seiner Durchsichtigkeit, Härte und seines Glanzes ein geschätzter Edelstein.

## Glycium, Zirkonium, Thorium, Yttrium, Erbium, Terbium, Cerium, Lanthan, Didym.

Diese Metalle und deren Verbindungen sind für gewerbliche Zwecke von keiner Bedeutung, zum Theil nur sehr wenig bekannt, finden sich in der Natur sehr selten, und werden daher in dem Folgenden nur kurz berührt werden.

Glycium. Glycium: Gl. Dieses seltene Metall, auch Beryllium genannt, findet sich in der Natur als Glycinerde in Verbindung mit Kieselsäure

und Thonerde in dem Beryll ($Al_2O_3,3SiO_2 + Gl_2O_3,3SiO_2$). Die in schönen grünen Krystallen vorkommende Abart des Berylls, stellt den unter dem Namen Smaragd bekannten, sehr geschätzten Edelstein dar, und wird häufig durch Glasflüsse nachgeahmt. Smaragd.

Das Glycium ist weiss, schmied- und walzbar, schmilzt in der Glühhitze und oxydirt sich bei Luftzutritt auf seiner Oberfläche. Dargestellt wird es aus seiner Chlorverbindung wie das Aluminium.

Das Glyciumoxyd $Gl_2O_3$, die Glycin- oder Beryllerde wird aus dem Beryll dargestellt und bildet ein weisses Pulver. Mit Säuren und Basen bildet es Salze, aus deren Lösungen durch Alkalien Glycinerdehydrat ($Gl_2O_3,4HO$) gefällt wird. Die Glycinerdesalze sind farblos und besitzen einen süssen, schwach zusammenziehenden Geschmack.

Zirkonium. Zirkonium: Zr. Das Zirkonium findet sich als Oxyd in Verbindung mit Kieselsäure ($2Zr_2O_3,3SiO_2$) in einigen seltenen Mineralien, in dem Zirkon und Hyacynth. Letzterer eine Abart des Zirkons ist ein sehr werthvoller Edelstein.

Die Zirkonerde (Zirkoniumoxyd), $Zr_2O_3$ ist weiss; das Hydrat ($Zr_2O_3,3HO$) löst sich in Säuren und bildet damit farblose Salze.

Yttrium, Erbium, Terbium. Yttrium, Y; Erbium, Er; Terbium, Tr. Diese drei Metalle, die man nur als Gemenge in Form eisengrauer Schuppen kennt, finden sich hauptsächlich im Gadolinit, sowie in einigen anderen Mineralien. Die Yttererde (Yttriumoxyd) bildet ein weisses Pulver; die Erbinerde (Erbiumoxyd) ist dunkelgelb; die Terbinerde (Terbiumoxyd) ist weiss und bildet blassrothe Salze.

Thorium. Thorium, Th. Das Thorium findet sich im Thorit, ist ein sehr seltenes wenig gekanntes Metall und bildet mit Sauerstoff die Thorerde.

Cerium, Lanthan, Didym. Cerium, Ce; Lanthan, La; Didym, D. Diese drei Metalle finden sich als Oxyde im Cerit in Verbindung mit Kieselsäure und Wasser.

Das Cerium bildet mit Sauerstoff ein Oxydul und ein Oxyd, die sich auch unter einander zu Oxyduloxyd vereinigen. Alle drei Oxyde verbinden sich mit Säuren. Das Ceroxydulhydrat ist ein weisses, das Ceroxydhydrat ein schwach citronengelbes, das Ceroxyduloxyd ein weisses, kaum gelbliches Pulver.

Das Lanthan und das Didym sind im ungebundenen Zustande nicht bekannt. Das Lanthanoxyd ist weiss bis gelblich, sein Hydrat rein weiss; das Didymoxyd ist braun und bildet rosenrothe Salze.

---

# II. Schwere Metalle.

## A. Unedle Metalle.

### Mangan. Mn.

Vorkommen. Das Mangan findet sich in der Natur nicht gediegen, dagegen sehr verbreitet verbunden mit Sauerstoff in vielen Mineralien als steter Begleiter des Eisens, auch in Pflanzen und Thieren; seltener in Verbindung mit Schwefel.

Eigenschaften. Im reinen Zustande ist das Mangan röthlich weiss, schwach metallglänzend, sehr hart, lässt sich feilen, zerspringt unter dem Hammer, zeigt einen grauen Bruch und ist so schwer schmelzbar wie das Eisen. Sein spec. Gewicht ist 7,1. Zum Sauerstoff hat es eine sehr grosse Verwandtschaft; es überzieht sich an feuchter Luft bald mit einem braunen Rost und zersetzt das Wasser langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch bei + 100° C. (= 80° R.) unter Entwicklung von Wasserstoff. Man bewahrt es daher in gut verschlossenen Glasröhren oder unter Steinöl auf.

Darstellung. Man erhält das Mangan durch Reduction seiner Oxyde durch Kohle im heftigsten Gebläsefeuer, oder ähnlich wie das Aluminium durch Reduction von Fluormangan mittelst Natrium.

### Verbindungen des Mangans mit Sauerstoff.

Mangan und Sauerstoff. Das Mangan bildet mit Sauerstoff 5 Verbindungen:

| | |
|---|---|
| Manganoxydul . . | $MnO$, |
| Manganoxyd . . . | $Mn_2O_3$, |
| Manganhyperoxyd . | $MnO_2$, |
| Mangansäure . . . | $MnO_3$, |
| Uebermangansäure . | $Mn_2O_7$. |

### Manganoxydul. MnO.

Manganoxydul. Das Manganoxydul stellt im reinen Zustande ein hellgrünes Pulver dar, welches an der Luft sich schnell höher oxydirt. Man erhält es durch Glühen von Manganhyperoxyd in einem Strome von Wasserstoffgas, wobei letzteres sich eines Thleils des im Manganhyperoxyd enthaltenen Sauerstoffs bemächtigt und Wasser bildet, während Manganoxydul zurückbleibt.

Mit Wasser bildet es ein Hydrat (MnO,HO), welches aus den Lösungen der Manganoxydulsalze durch Alkalien als weisser Niederschlag abgeschieden wird. Das Hydrat nimmt an der Luft rasch Sauerstoff auf und verwandelt sich in braunes Manganoxyduloxyd. Manganoxydulhydrat.

### Verbindungen des Manganoxyduls mit Säuren.

## Manganoxydulsalze.

Das Manganoxydul verbindet sich mit Säuren zu den Manganoxydulsalzen. Diese sind farblos oder blassroth, theils in Wasser, theils in Säuren löslich. Ihr Geschmack ist zusammenziehend metallisch. Manganoxydulsalze.

Erkannt werden sie durch folgendes Verhalten. Kali, Natron und Ammoniak bewirken in den Lösungen der Manganoxydulsalze weissliche Niederschläge (Manganoxydulhydrat), welche an der Luft dunkelbraun werden; Schwefelnatrium fällt sie fleischroth (Schwefelmangan). Erkennung derselben.

Mit Borax geben sie beim Erhitzen in der äusseren Löthrohrflamme violettrothe Gläser, welche beim Erkalten amethystroth erscheinen und in der inneren Flamme in Folge einer Reduction des Oxyds zu Oxydul, farblos werden. Mit Soda auf Platinblech erhitzt, geben sie eine grün gefärbte Masse.

## Schwefelsaures Manganoxydul. $MnO,SO_3$.

Das schwefelsaure Manganoxydul bildet schwach rosenrothe Krystalle von verschiedener Form und verschiedenem Wassergehalt. Unter + 15° C. (= 12° R.) krystallisirt es mit 7 Aeq. Krystallwasser in der Form des Eisenvitriols, zwischen + 15 u. 30° C. (= 12° bis 24° R.) mit 5 Aeq. Wasser in der Form des Kupfervitriols, daher der Name Manganvitriol. Schwefelsaures Manganoxydul.

Man erhält das schwefelsaure Manganoxydul durch Erhitzen von Manganhyperoxyd oder der bei der Bereitung des Sauerstoffs durch Glühen von Braunstein erhaltenen Rückstände mit Schwefelsäure, Eindampfen der Lösung bis zur Trockene, als eine weisse, pulverige Masse, welche sich in Wasser löst und aus der gesättigten Lösung krystallisirt. Als Nebenprodukt wird es gewonnen bei der Bereitung des Sauerstoffs aus Braunstein und Schwefelsäure; gemischt mit schwefelsaurem Natron bei der Darstellung des Chlors aus Braunstein und Kochsalz.

Das schwefelsaure Manganoxydul wird zum Färben und in der Kattundruckerei benutzt, auch wurde es empfohlen um Holz gegen Moder zu schützen. Gewerbliche Anwendung.

## Kohlensaures Manganoxydul. $MnO,CO_2$.

Das kohlensaure Manganoxydul findet sich in der Natur als Manganspath. Künstlich wird es erhalten als ein schmutzig weisses Pulver durch Fällung einer Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul mit kohlensaurem Kali oder Natron. Kohlensaures Manganoxydul.

In reinem Wasser ist es unlöslich, in kohlensäurehaltigem löst es sich, daher sein Vorkommen in vielen Mineralquellen.

## Manganoxyd. $Mn_2O_3$.

Das Manganoxyd kommt in der Natur im wasserfreien krystallisir- Manganoxyd.

ten Zustande als Braunit vor. Künstlich erhält man es durch Glühen von salpetersaurem Manganoxydul als ein braunschwarzes Pulver.

Mangan-oxydhydrat. Sein Hydrat, $Mn_2O_3,HO$ findet sich natürlich als Manganit, ist häufig dem Braunstein beigemengt, unterscheidet sich aber leicht dadurch, dass ersterer ein braunes, letzterer ein dunkelgraues, graphitfarbenes Pulver liefert. Künstlich dargestellt bildet das Hydrat ein braunes Pulver.

Gewerbliche Anwendung. Man benutzt das Manganoxydhydrat in der Kattundruckerei zur Herstellung eines braunen Grundes und als braune Farbe zum Färben des Papiers, benutzt aber hierzu gewöhnlich die manganhaltigen Rückstände von der Chlorbereitung (Chlormangan), die zu diesem Zwecke mit Kalkmilch oder einer ätzend gemachten Soda- oder Potaschenlösung gefällt werden.

## Manganoxydsalze.

Schwefelsaures Manganoxyd. Schwefelsaures Manganoxyd: $Mn_2O_3,3SO_3$. Grünes Pulver. Man erhält es durch Erhitzen von fein zertheiltem Braunstein mit Schwefelsäurehydrat.

Manganalaune. Manganalaune. Schwefelsaures Kali gibt mit schwefelsaurem Manganoxyd ein nach Zusammensetzung, Krystallform und Wassergehalt dem gewöhnlichen Alaun entsprechendes, dunkelviolettes Doppelsalz ($KO,SO_3 + Mn_2O_3,3SO_3 + 24HO$), den Kali-Manganalaun. Auf die gleiche Weise wird mit schwefelsaurem Natron der Natron-Manganalaun ($NaO,SO_3 + Mn_2O_3,3SO_3 + 24HO$) und mit schwefelsaurem Ammoniak der Ammoniak-Manganalaun ($NH_4O,SO_3 + Mn_2O_3,3SO_3 + 24HO$) erhalten.

## Manganhyperoxyd. $MnO_2$.

Manganhyperoxyd oder Braunstein. Das Manganhyperoxyd findet sich in der Natur sehr häufig von dunkelgrauer Farbe, abfärbend, theils krystallisirt, metallglänzend, theils als körnige Masse unter dem Namen Braunstein.

Beim Glühen entwickelt es Sauerstoffgas, während Manganoxyduloxyd zurückbleibt; mit Schwefelsäure erhitzt entwickelt es gleichfalls Sauerstoff unter Bildung von schwefelsaurem Manganoxydul; mit Chlorwasserstoffsäure bis zum Kochen erwärmt, entbindet es Chlor und verwandelt sich in Chlormangan. Auf dieses Verhalten gründet sich die Anwendung des Braunsteins zur Darstellung des Sauerstoff- und Chlorgases.

Auf künstlichem Wege bildet sich Manganhyperoxyd, wenn man kohlensaures Manganoxydul unter Luftzutritt bei + 300° C. (= 240° R.) längere Zeit erhitzt. Man hat dieses Verhalten des kohlensauren Manganoxyduls in neuester Zeit benutzt um die Rückstände bei der Chlorbereitung (Chlormangan) zur Darstellung des künstlichen Braunsteins und diesen dann wieder zur Chlorbereitung verwenden zu können. Zu diesem Zwecke wird das bei der Darstellung des Chlors aus Braunstein und Chlorwasserstoffsäure zurückbleibende Chlormangan durch Zusatz von Kreide unter Anwendung von Wasserdampf in kohlensaures Manganoxydul verwandelt und letzteres nach dem Trocknen beim Zutritt der Luft erhitzt, wobei es zum grössten Theil in Manganhyperoxyd übergeht.

Manganhyperoxydhydrat.

Mit Wasser verbindet sich das Manganhyperoxyd zu einem Hydrate und stellt in diesem Zustande ein dunkelbraunes Pulver dar. In der Natur findet es sich im Wad (Manganschaum).

Verunreinigungen des Braunsteins.

Der Braunstein des Handels enthält meist Manganit und andere fremde Substanzen (kohlensauren Kalk und Bittererde, Kieselsäure und Eisenoxyd) beigemengt, welche seinen Werth für die Chlorbereitung, wie seine gewerbliche Anwendung überhaupt bedeutend beeinträchtigen.

Werth desselben.

Der Werth des Braunsteins hängt von der Sauerstoffmenge ab, die der Braunstein zu entwickeln im Stande ist oder was gleichbedeutend, von der Chlormenge, die er durch den zerlegenden Einfluss seines freiwerdenden Sauerstoffs, aus Salzsäure, überhaupt aus Chlorverbindungen auszutreiben vermag.

Braunsteinprobe.

Um daher den Handelswerth eines Braunsteins, d. h. die Menge des in demselben enthaltenen Hyperoxyds kennen zu lernen, hat man verschiedene Verfahren vorgeschlagen, von denen wir hier nur das eine von Fresenius und Will anführen. Dieses Verfahren gründet sich darauf, dass beim Zusammenbringen von Braunstein, Schwefelsäure und Oxalsäure (Kleesäure) die letztere durch den freiwerdenden Sauerstoff des Manganhyperoxyds in entweichende Kohlensäure umgewandelt wird. Durch Wägung erfährt man dann das Gewicht der entwichenen Kohlensäure und daraus durch Berechnung die Menge des in dem Braunstein enthaltenen Manganhyperoxyds, denn:



$$\underbrace{MnO_2}_{\text{Manganhyperoxyd.}} + \underbrace{SO_3}_{\text{Schwefelsäure.}} + \underbrace{C_2O_3}_{\text{Oxalsäure.}} = \underbrace{MnO,SO_3}_{\text{Schwefelsaures Manganoxydul.}} + \underbrace{2CO_2}_{\text{Kohlensäure.}}$$

Gewerbliche Anwendung.

Der Braunstein dient zur Darstellung des Sauerstoffs, zur Entwickelung des Chlors bei der Fabrikation des Chlorkalks, zum Entfärben und Färben des Glases, in der Glas- und Porzellanmalerei, zur Anfertigung der braunen Töpferglasur, zum Färben der Steingutmasse und zur Darstellung anderer Manganverbindungen.

## Mangansäure. $MnO_3$.

Mangansäure.

Die Mangansäure ist im freien Zustande noch nicht dargestellt worden, sondern nur in Verbindung mit Basen bekannt. Glüht man Braunstein und Kalihydrat bei Luftzutritt oder bei Gegenwart von Körpern, welche leicht Sauerstoff abgeben (Salpeter, chlorsaures Kali u. dgl.), laugt die erkaltete Masse mit wenig Wasser aus, so erhält man eine Lösung von mangansaurem Kali, $KO,MnO_3$ und Kali im Ueberschuss, während Manganoxydhydrat von röthlichbrauner Farbe zurückbleibt. Durch langsames Verdampfen dieser Lösung unter der Luftpumpe erhält man alsdann das mangansaure Kali in schön grün gefärbten Krystallen, die sich in Wasser auflösen. Die Lösung zersetzt sich aber rasch; ihre grüne Farbe ändert sich durch Blau, Violett und Purpur in ein schönes Roth um, indem übermangansaures Kali und Manganhyperoxydhydrat entstehen, welches letztere sich in Form eines braunen Niederschlags ausscheidet. Wegen dieses Farbenwechsels hat man das mangansaure Kali mineralisches Chamäleon genannt.

Mangansaures Kali.

Mangansaure Salze.

Glüht man auf die oben angegebene Weise Braunstein mit Natron, Baryt oder Strontian, so bilden sich mit diesen mangansaure Salze. Die mangansauren Salze besitzen eine grüne bis dunkelgrüne Farbe.

Gewerbliche Anwendung. Das mangansaure Kali wurde zu chemischer Zeichentinte, zur Entfuselung des Branntweins und als Entfärbungsmittel empfohlen.

## Uebermangansäure. $Mn_2O_7$.

Uebermangansäure. Die Uebermangansäure ist nur in Lösung bekannt. Ihre Lösung erscheint schön roth gefärbt, zersetzt sich aber bald schon bei gewöhnlicher Temperatur. Sie wird in wässeriger Lösung erhalten, wenn man übermangansauren Baryt mit Schwefelsäure zersetzt, wobei sich schwefelsaurer Baryt abscheidet und die Uebermangansäure gelöst bleibt.

Uebermangansaure Salze. Mit Basen bildet sie die übermangansauren Salze. Das übermangansaure Kali erscheint in dunkelpurpurrothen, fast schwarzen, in Wasser löslichen Krystallen. Man erhält es, wenn man die durch Glühen von Braunstein mit Kalihydrat (s. oben) erhaltene Masse mit kochendem Wasser behandelt, die Lösung verdampft und erkalten lässt. Am besten, wenn man 1 Theil Braunstein, $^1/_2$ Theil Kalihydrat mit 1 Theil Kalisalpeter stark glüht, die Masse mit Wasser auskocht, die Lösung eindampft, die conc. Lösung durch Stehenlassen und Abgiessen von dem ausgeschiedenen Manganhyperoxydhydrat trennt und der Krystallisation überlässt.

Das übermangansaure Kali ist ein sehr kräftiges Oxydationsmittel und wird deshalb häufig zum Oxydiren mineralischer und organischer Körper, wie auch zur Zerstörung von Pflanzenfarben angewendet. Man bedient sich daher zum Filtriren übermangansaurer, sowie mangansaurer Salzlösungen statt der Papierfilter, mit Asbest verstopfter Trichter. Ein Gemische von übermangansaurem Kali und Schwefelsäure (s. S. 19 Bildung des Ozons) wirkt unter allen bis jetzt bekannten Stoffen am stärksten oxydirend. Brennbare Körper mit jenem Gemische in Berührung gebracht entzünden sich augenblicklich flammend und Schwefelblumen werden in Schwefelsäure verwandelt.

Auf gleiche Weise erhält man übermangansaures Natron durch starkes Glühen von 1 Theil Braunstein mit 2 Theilen trockenem Natronsalpeter, Auflösen der Masse in Wasser und Stehenlassen.

Gewerbliche Anwendung. Die Auflösungen dieser übermangansauren Salze (Chamäleonbeize) dient zum Beizen des Holzes, um verschiedenen Holzarten das Ansehen von Palisander- oder Nussholz zu ertheilen und zum Braunfärben von Wolle oder wollener Gewebe. Ihre Wirkung besteht darin, dass die Holz- oder Wollfaser das übermangansaure Salz zersetzt, wobei sich braunes Manganhyperoxydhydrat ausscheidet, welches unter dem Einflusse des gleichzeitig frei werdenden Alkali's dauernd auf die Faser fixirt wird.

Ausserdem findet das übermangansaure Kali bei maassanalytischen Operationen unter dem Namen Chamäleonlösung Anwendung.

### Verbindung des Mangans mit Chlor.

Chlormangan. Chlormangan, MnCl. Das Einfach-Chlormangan (Manganchlorür) erscheint in blassrosenrothen Krystallen (MnCl,4HO) die leicht Feuchtigkeit anziehen, zerfliessen und sich in Wasser und Weingeist leicht auflösen. Beim Glühen verlieren sie alles Wasser, schmelzen und erstarren beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Man stellt das Chlormangan dar durch Erwärmen des Braunsteins mit Chlorwasserstoffsäure und erhält es beim Abdampfen der Lösung in Krystallen.

Es kann daher bei der Chlorbereitung (s. S. 60 und 189) als Nebenprodukt gewonnen werden.

Das Chlormangan dient zur Reinigung des Leuchtgases, wurde auch zum Conserviren des Holzes empfohlen und findet in den Kattundruckereien zur Erzeugung von braunem Grund Anwendung. Gewerbliche Anwendung.

### Verbindung des Mangans mit Schwefel.

Schwefelmangan, MnS. Diese Verbindung findet sich in der Natur in schwarzen Krystallen als Manganglanz. In Gestalt eines fleischrothen Niederschlags (wasserhaltiges Schwefelmangan) wird es erhalten durch Fällung eines Manganoxydulsalzes mit Schwefelammonium. Schwefelmangan.

## Eisen. Fe.

Das Eisen ist wegen seiner ausgedehnten Anwendungen in den Gewerben das wichtigste aller Metalle. Es kommt in der Natur sehr selten gediegen vor, hauptsächlich als sogenanntes Meteoreisen,* welches gewöhnlich nickelhaltig ist, in den Meteorsteinen; dagegen sind die Verbindungen des Eisens mit Sauerstoff, mit Schwefel und die Eisensalze ungemein verbreitet. Man trifft diese Verbindungen in sehr vielen Mineralien, in Brunnen- und Mineralwässern, in der Akerkrume, in der Asche der Pflanzen, im Blute der Wirbelthiere und in manchen Muschelschalen. Vorkommen.

Im gewöhnlichen Leben verwendet man das Eisen in drei verschiedenen Zuständen, nämlich als Schmiedeeisen, als Gusseisen und als Stahl. In diesen verschiedenen Zuständen findet sich das Eisen aber nicht im reinen Zustande, sondern es enthält wechselnde Mengen anderer Körper, namentlich Kohlenstoff, Kiesel, Phosphor und Schwefel, welche je nach ihrer Menge auf die Eigenschaften des Eisens von grossem Einflusse sind. Arten des Eisens.

Ein fast vollkommen reines Eisen wird erhalten, wenn man feinen Eisendraht (Claviersaiten) durch Erhitzen an der Luft oberflächlich oxydirt und hierauf in einem Tiegel mit Glaspulver im Sefström'schen Gebläseofen einer sehr hohen Temperatur aussetzt. Der Sauerstoff des entstandenen Eisenoxyds vereinigt sich hierbei mit den in dem Eisen vorhandenen fremden Körpern, welche theils gasförmig entweichen, theils von dem schmelzenden Glase aufgenommen werden, während sich das reine Eisen zu einer Masse vereinigt. Reines Eisen.

Das auf diese Weise erhaltene Eisen besitzt eine fast silberweisse Farbe, einen krystallinisch körnigen Bruch, ist ziemlich hart, sehr dehnbar und zähe. Sein spec. Gewicht beträgt 7,8. Eigenschaften des Eisens.

Durch höhere Temperatur wird die Dehnbarkeit des Eisens gesteigert, daher man dasselbe vor seiner Bearbeitung meistens erwärmt. Wird das Eisen zu Stangen ausgedehnt, so verliert es sein körniges Gefüge und erhält eine sehnige Textur. In diesem Zustande besitzt es eine weit grössere Zähigkeit, nimmt aber nach längerer Zeit wieder ein körniges Gefüge an, besonders dann, wenn es starken Erschütterungen ausgesetzt ist, wie dies an Kettenbrücken, Locomotivenaxen, Rädern u. dgl. beobachtet wird. Durch diese Umänderung des Gefüges wird dem faserigen Eisen seine Elasticität, Zähigkeit und Festigkeit bis zu einem gewisse Grade entzogen, Eigenschaften, die dieses Eisen gerade so ausgezeichnet und geschätzt machen.

Das Eisen schmilzt erst in sehr hoher Temperatur; leichter wenn

es sich mit Kohle verbinden kann, wird in der Weissglühhitze weich, lässt sich mit dem Hammer formen und mit anderen weissglühenden Eisenstücken durch Schlagen vollständig vereinigen, zsammenschweissen. Gewöhnlich bringen die Schmiede beim Schweissen des Eisens zwischen die zu vereinigenden Eisenstücke etwas Sand, wodurch das Eisen beim Glühen vor Oxydation geschützt wird. Die Kieselsäure vereinigt sich nämlich mit der gebildeten Sauerstoffverbindung des Eisens zu einer leicht schmelzbaren Masse, welche als firnissartiger Ueberzug die weitere Oxydation des Eisens verhindert und beim Schlagen mit dem Hammer wieder ausgepresst wird.

Das Eisen wird vom Magnete angezogen und lässt sich selbst magnetisch machen. Im reinen Zustande verliert es seine magnetischen Eigenschften sehr schnell, in Verbindung mit Kohlenstoff als Stahl bleibt es lange magnetisch. Glühendes Eisen äussert auf eine Magnetnadel keine Wirkung, erhält aber beim Erkalten die Eigenschaft wieder, magnetisch zu werden.

An trockener Luft erhält sich das Eisen lange unverändert, an feuchter Luft aber überzieht es sich unter dem Einflusse von Sauerstoff, Kohlensäure und Wasser bald mit Rost (Eisenoxydhydrat) und wird auch unter Wasser oxydirt. Um Eisen vor dem Rosten zu schützen überzieht man es mit einer sehr dünnen Schicht von metallischem Zink. Man nennt ein solches verzinktes Eisen, galvanisirtes Eisen.

An der Luft zum Rothglühen erhitzt, oxydirt sich das Eisen und bedeckt sich mit einem schwarzen Ueberzug, der unter den Hammerschlägen abspringt (Hammerschlag). Das Feuerschlagen mit Stahl und Feuerstein beruht auf der leichten Verbrennlichkeit des Eisens, indem kleine Theilchen abgeschlagen, durch die Reibung erhitzt verbrennen und den Zunder entzünden. Diese abgeschlagenen Eisentheilchen erscheinen auf weissem Papier als kleine schwarze Schuppen, die vom Magnete angezogen werden und magnetisches Eisenoxyd sind.

Von verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure wird das Eisen unter Entwickelung von Wasserstoffgas, von Salpetersäure unter Entwickelung rother Dämpfe, aufgelöst.

Im vollkommen chemisch reinen Zustande erhält man das Eisen aus dem Eisenoxyd, indem man dieses mittelst Wasserstoffgas bei schwacher Glühhitze reducirt, als schwarzgraues Pulver, welches in diesem feinzertheilten Zustande an die Luft gebracht, so rasch Sauerstoff anzieht, dass es sich entzündet und verbrennt.

## Verbindungen des Eisens mit Sauerstoff.

Eisen und Sauerstoff.

Das Eisen bildet mit Sauerstoff vier Verbindungen, nämlich das Eisenoxydul, das Eisenoxyd, das Eisenoxyduloxyd und die Eisensäure.

## Eisenoxydul. FeO.

Eisenoxydul.

Das Eisenoxydul konnte wegen seiner leichten Oxydirbarkeit bis jetzt in ganz reinem Zustande noch nicht dargestellt werden. Es bildet sich beim Auflösen des Eisens in verdünnten Säuren, mit denen es Salze bildet.

Eisenoxydulhydrat.

Mit Wasser verbindet es sich zu Eisenoxydulhydrat, FeO, HO, welches aus löslichen Eisenoxydulsalzen durch Kalilauge weiss gefällt wird. Der weisse Niederschlag wird an der Luft unter Aufnahme von

Sauerstoff sehr schnell grün (Eisenoxyduloxyd) und zuletzt braunroth (Eisenoxydhydrat).

### Verbindungen des Eisenoxyduls mit Säuren.

## Eisenoxydulsalze.

Eisenoxydulsalze.

Das Eisenoxydul vereinigt sich mit Säuren und bildet damit die Eisenoxydulsalze. Diese haben im wasserfreien Zustande eine weisse, im wasserhaltigen eine grünliche Farbe; ihre Lösungen sind grünlich gefärbt. Sie besitzen einen zusammenziehenden, metallischen sog. tintenhaften Geschmack. An der Luft nehmen sie rasch Sauerstoff auf und gehen in Eisenoxydsalze über.

Erkennung derselben.

Erkannt werden die Eisenoxydulsalze dadurch, dass sie mit Kali, Natron oder Ammoniak einen Niederschlag geben, welcher anfänglich schmutzig weiss erscheint, durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft aber bald grünlich, schwärzlich und zuletzt rothbraun wird. Gelbes Blutlaugensalz (Ferrocyankalium) bewirkt in Eisenoxydullösungen einen blaulich weissen Niederschlag, der an der Luft durch Sauerstoffaufnahme blau wird. Rothes Blutlaugensalz (Ferridcyankalium) erzeugt darin sogleich einen prächtig blauen Niederschlag (Berlinerblau). Gerbstofflösung fällt sie nicht, dagegen schwärzt sich an der Luft die Flüssigkeit bald, und wird später tintenschwarz. Borax gibt mit Eisenoxydulverbindungen in der äusseren Löthrohrflamme eine gelbe bis dunkelrothe Glasperle, die in der inneren Flamme durch Reduction des gebildeten Oxyds zu Oxyduloxyd bouteillengrün wird. Die Bouteillengläser verdanken ihre Farbe diesem Oxyd.

## Schwefelsaures Eisenoxydul. FeO, $SO_3$.

Schwefelsaures Eisenoxydul.

Das schwefelsaure Eisenoxydul, im gewöhnlichen Leben unter dem Namen Eisenvitriol, grüner Vitriol oder Kupferwasser bekannt, findet sich in der Natur im unreinen Zustande als Verwitterungsprodukt von Eisenkiesen (Schwefeleisen).

Eigenschaften.

Bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt das schwefelsaure Eisenoxydul mit 7 Aeq. Wasser (FeO, $SO_3$ + 7HO), bildet blaugrüne Krystalle und löst sich leicht in Wasser. Die Krystalle verlieren bei gelindem Erwärmen einen Theil ihres Wassers, werden bei stärkerem Erhitzen wasserfrei und zerfallen dabei zu einem weissen Pulver. In der Rothglühhitze wird das schwefelsaure Eisenoxydul zerlegt und verwandelt sich unter Entwickelung von schwefliger Säure und Schwefelsäure in Eisenoxyd. Auf diesem Verhalten beruht die Darstellung der rauchenden Schwefelsäure. An der Luft nehmen die Krystalle Sauerstoff auf, überziehen sich an ihrer Oberfläche mit basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd, daher das rostfarbene Ansehen, welches häufig der käufliche Eisenvitriol zeigt.

Darstellung.

In den Fabriken bedient man sich zur Darstellung des Eisenvitriols im Grossen gewisser Verbindungen des Eisens mit Schwefel, welche in der Natur unter dem Namen Schwefelkiese oder Eisenkiese häufig vorkommen. Beim Rösten derselben bildet sich nämlich durch Sauerstoffaufnahme schwefelsaures Eisenoxydul, welches daraus durch Auslaugen mit Wasser ausgezogen wird.

Da wo man den Schwefelkies zur Gewinnung von Schwefel be-

nutzt (s S. 44) eignen sich die Rückstände besonders gut zur Darstellung von Eisenvitriol, indem diese an feuchter Luft leicht Sauerstoff aufnehmen und sich in schwefelsaures Eisenoxydul verwandeln.

In manchen Gegenden erhält man den Eisenvitriol als Nebenprodukt bei der Alaunfabrikation, da die hierzu verwendeten Schiefer stets Eisenkies enthalten, welches durch Verwittern und Rösten in schwefelsaures Eisenoxydul übergeht.

Das Auslaugen der verwitterten oder gerösteten Kiese mit Wasser geschieht in grossen hölzernen Kästen, den sog. Auslaugebühnen. Die Rohlauge wird in Bleipfannen abgedampft, in ein Gefäss gebracht, worin sie sich durch ruhiges Stehen klärt und nachdem sie hell geworden in Gefässe abgelassen, in welchen die Krystallisation des Eisenvitriols durch eingesenkte Holzstäbe oder Strohhalme befördert wird. Die Mutterlauge wird zur Darstellung der rauchenden Schwefelsäure oder falls sie reich an schwefelsaurer Thonerde ist zur Gewinnung von Alaun benutzt.

Um reinen Eisenvitriol darzustellen, muss man Eisen oder Schwefeleisen mit verdünnter Schwefelsäure behandeln, die Flüssigkeit verdampfen und krystallisiren lassen. In den chemischen Laboratorien erhält man ihn daher als Nebenprodukt bei der Wasserstoffgas- und Schwefelwasserstoffgasbereitung.

Gewerbliche Anwendung.

Der Eisenvitriol dient zu den verschiedensten Zwecken. Man benutzt ihn zur Darstellung des Berlinerblaus, des Englischroths, der rauchenden Schwefelsäure und des schwefelsauren Ammoniaks. Er dient ferner zur Scheidung des Goldes, zur Prüfung des Chlorkalks und Braunsteins, wie auch zur Darstellung anderer Eisenpräparate. Eine ausgedehnte Anwendung findet er in der Färberei und Kattundruckerei zum Schwarzfärben, zum Blaufärben und zur Desoxydation des Indigos (Bereitung der kalten Küpe). Ausserdem wird er angewendet zur Bereitung von Tinte, zum Reinigen des Leuchtgases, zur Desinfection der Kloaken, zur Erhaltung des Holzes u. s. w.

## Kohlensaures Eisenoxydul. $FeO, CO_2$.

Kohlensaures Eisenoxydul.

Das kohlensaure Eisenoxydul kommt in der Natur krystallisirt vor, als Spatheisenstein. Ausserdem findet es sich in kohlensäurehaltigem Wasser gelöst, häufig in Mineralquellen (Stahlwässern). Künstlich dargestellt durch Fällung eines Eisenoxydulsalzes mit einem kohlensauren Alkali bildet es einen weissen Niederschlag, ist aber sehr unbeständig, indem er an der Luft leicht Sauerstoff bindet und unter Entwicklung von Kohlensäure rasch in Eisenoxydhydrat übergeht.

Salpetersaures Eisenoxydul.

Salpetersaures Eisenoxydul, $FeO, NO_5$: wird am besten erhalten durch Auflösen von Schwefeleisen in verdünnter Salpetersäure. Die blaugrüne Auflösung oxydirt sich an der Luft sehr leicht und ist zu ächtem Tafelblau empfohlen werden.

## Eisenoxyd. $Fe_2O_3$.

Eisenoxyd.

Das Eisenoxyd kommt in der Natur sehr häufig vor. Es findet sich als Eisenglanz in metallisch glänzenden fast schwarzen Krystallen, als Eisenglimmer in glänzenden krystallinischen Blättchen; in amorphem Zustande mit rother Farbe als Rotheisenstein. Das künstlich dargestellte erscheint als ein rothes Pulver und kommt als solches unter dem Namen Kolkothar (Englischroth) in den Handel.

Man erhält das Eisenoxyd durch heftiges Glühen von schwefelsaurem Eisenoxydul als Nebenprodukt bei der Bereitung der rauchenden Schwefelsäure.

Mit Wasser verbindet sich das Eisenoxyd zu einem Hydrate, dem Eisenoxydhydrat: $Fe_2O_3$, 3HO. Dieses bildet den bekannten Eisenrost und findet sich in der Natur als Brauneisenstein. Man erhält es durch Oxydation des Oxydulhydrats an der Luft oder durch Fällung einer Eisenoxydsalzlösung mit Ammoniak als rothbraunen Niederschlag. Eisenoxydhydrat.

Das Eisenoxyd dient als Malerfarbe in der Oel-, Glas-, Porzellan- und Emeilmalerei; zum Poliren von Glas, harten Steinen, Stahl, Messing, Gold und Silber; ferner zum Anlassen (Adouciren) der Gusswaaren, zum Belegen der Streichriemen für Rasirmesser, zum Anstrich von Holz u. s. w. Gewerbliche Anwendung.

Eisenmennige (minium de fer). Dunkelrothbraunes, feines Pulver aus Eisenoxyd und Thon, ist in neuer Zeit zum Anstreichen als vortheilhafter Ersatz für gewöhnliche Mennige empfohlen werden. Eisenmennige.

### Verbindungen des Eisenoxyds mit Säuren.

## Eisenoxydsalze.

Mit den Säuren bildet das Eisenoxyd die Eisenoxydsalze. Die neutralen Eisenoxydsalze sind fast farblos, die basischen gelb oder rothbraun; ihre Lösungen sind braungelb und werden beim Erhitzen rothgelb. Eisenoxydsalze.

Erkannt werden die Eisenoxydsalze in ihren Lösungen durch Kali oder Ammoniak an dem rothbraunen Niederschlag (Eisenoxydhydrat); durch Gerbstofflösung an dem schwarzen Niederschlag (Bildung von Tinte); durch Rhodankalium an der prächtig blutrothen Färbung (Eisenrhodanid) und an dem schönen blauen Niederschlag (Berlinerblau), welchen gelbes Blutlaugensalz erzeugt. Durch rothes Blutlaugensalz werden sie nicht gefällt. Vor dem Löthrohr mit Borax zeigen die Eisenoxydsalze dasselbe Verhalten wie die Oxydulverbindungen. Erkennung derselben.

## Schwefelsaures Eisenoxyd. $Fe_2O_3$, $3SO_3$.

Das schwefelsaure Eisenoxyd findet sich in der Natur in vielen Mineralien. Man erhält es durch Behandlung von Eisenoxydhydrat mit Schwefelsäure als eine braunrothe, nach dem Austrocknen gelblichweiss werdende, nicht krystallisirbare Salzmasse. Schwefelsaures Eisenoxyd.

Es findet in der Färberei und im Zeugdruck Anwendung; dient zur Bereitung von Tinte und zur Darstellung anderer Eisenpräparate. Gewerbliche Anwendung.

Eisenalaune. Das schwefelsaure Eisenoxyd bildet mit dem schwefelsauren Kali, Natron oder Ammoniak die Eisenalaune, die nach ihrer Zusammensetzung ganz dem gewöhnlichen Alaun entsprechen. Eisenalaune.

| | |
|---|---|
| Kalieisenalaun: . . . | $KO, SO_3 + Fe_2O_3, 3SO_3 + 24HO$; |
| Natroneisenalaun: . . | $NaO, SO_3 + Fe_2O_3, 3SO_3 + 24HO$; |
| Ammoniak-Eisenalaun: | $NH_4O, SO_3 + Fe_2O_3, 3SO_3 + 24HO$. |

Sie bilden farblose Krystalle und werden durch Erwärmen leicht zersetzt. Man verwendet diese Doppelsalze in der Färberei.

## Salpetersaures Eisenoxyd. $Fe_2O_3$, $3NO_5$.

Salpetersaures Eisenoxyd.

Die Auflösung des salpetersauren Eisenoxyds ist gelbbraun und hinterlässt beim Abdampfen eine rothbraune, nicht krystallisirbare, zerfliessliche Salzmasse. Man erhält sie durch Auflösen von Eisen in Salpetersäure.

Gewerbliche Anwendung.

Das salpetersaure Eisenoxyd, welches als Lösung in den Handel kommt, benutzt man in der Glas- und Porzellanmalerei, in der Kattundruckerei und in der Seidenfärberei.

## Eisenoxyduloxyd. $Fe_3O_4$.

Eisenoxyduloxyd.

Das Eisenoxyduloxyd kommt in der Natur in schwarzen metallglänzenden Krystallen unter dem Namen Magneteisen (natürlicher Magnet) vor. Er findet sich auch zuweilen in dichten Massen, bildet namentlich in Norwegen und Schweden ausgedehnte Lager und ist ein sehr geschätztes Eisenerz, aus welchem man das beste Eisen gewinnt.

Es bildet sich beim Glühen des Eisens an der Luft (Hammerschlag) oder beim Verbrennen im Sauerstoffgase. Am besten wird diese Verbindung erhalten, wenn man Wasserdampf über erhitzten Eisendraht leitet (s. Wasserstoffgasbereitung S. 20), wobei sich die Oberfläche des Eisens mit glänzenden Krystallen von Magneteisen überzieht. Mit Wasser bildet es ein schwarzes Hydrat, das ebenfalls magnetisch ist.

Das Eisenoxyduloxyd muss als eine Verbindung von Eisenoxydul mit Oxyd ($FeO$, $Fe_2O_3$) betrachtet werden.

Gewerbliche Anwendung.

Der Hammerschlag wird beim Frischen des Eisens, zum Putzen von Eisen und zum Adouciren des Gusseisens verwendet, und bildet wahrscheinlich das Cäment in den Eisenkitten.

## Eisensäure. $FeO_3$.

Eisensäure.

Die Eisensäure ist im ungebundenen Zustande noch nicht dargestellt worden; sie ist eine höchst unbeständige Verbindung, die sehr schnell in Sauerstoffgas und Eisenoxyd zerfällt. Mit Basen bildet sie schön roth gefärbte Salze.

Eisensaures Kali.

Eisensaures Kali. Glüht man ein inniges Gemenge von Eisen und Salpeter in einem Tiegel, so wird das Eisen durch den Sauerstoff der Salpetersäure zu Eisensäure oxydirt und vereinigt sich mit dem Kali. Wird nun die erkaltete Masse mit Wasser ausgelaugt, so erhält man eine schön kirschroth gefärbte Lösung von eisensaurem Kali. Diese ist sehr unbeständig und wird rasch unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat und Entwickelung von Sauerstoffgas zerlegt.

### Verbindungen des Eisens mit Schwefel.

Man kennt mehrere Verbindungen des Eisens mit Schwefel.

## Einfach-Schwefeleisen. FeS.

Einfach-Schwefeleisen.

Das Einfach-Schwefeleisen findet sich in der Natur in sehr kleiner Menge in den Meteorsteinen und in Verbindung mit anderen Schwefelmetallen.

Dunkelschmutziggelbe, krystallinische, metallisch glänzende Masse.

Künstlich wird es erhalten, wenn man ein weissglühendes Stück Eisen in geschmolzenen Schwefel taucht, oder wenn man ein Gemenge von Schwefel und Eisenfeile in einem Tiegel glüht. Auf nassem Wege, als schwarzes Pulver wird es erhalten durch Fällung eines gelösten Eisenoxydulsalzes mit Schwefelammonium.

Man bedient sich des Einfach-Schwefeleisens in den Laboratorien zur Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas mittelst verdünnter Schwefelsäure. Anwendung.

## Zweifach-Schwefeleisen. $FeS_2$.

Das Zweifach-Schwefeleisen findet sich in der Natur sehr häufig in glänzenden, messinggelben Würfeln unter dem Namen Eisenkies oder Schwefelkies. Zweifach-Schwefeleisen.

Der Wasserkies, ein krystallisirtes Mineral, ist ebenfalls Zweifach-Schwefeleisen und dadurch ausgezeichnet, dass er in Berührung mit Wasser und Luft sich leicht oxydirt. Er findet sich öfters als Beimengung mancher Braun- und Steinkohlen und macht diese zur Selbstentzündung sehr geneigt.

Die Anwendung des Schwefelkieses bezieht sich auf die Gewinnung von Schwefel, schwefliger Säure, Schwefelsäure, Alaun, Eisenvitriol u. s. w. Anwendung.

Achtsiebetel-Schwefeleisen: $Fe_7S_8$ findet sich in der Natur in broncefarbigen krystallisirten Massen als Magnetkies, welcher zur Darstellung von Schwefelsäure und Eisenvitriol benutzt wird.

## Haloidsalze des Eisens.

Das Eisen bildet mit Chlor zwei Verbindungen: das Einfach-Chloreisen (Eisenchlorür) und das Anderthalbfach-Chloreisen (Eisenchlorid).

## Einfach-Chloreisen. FeCl.

Diese Verbindung, auch Eisenchlorür genannt, erscheint im wasserfreien Zustande als eine weisse krystallinische Masse. Man erhält sie, wenn man Chlorwasserstoffgas über glühendes Eisen leitet. Durch Auflösen von Eisen in verdünnter Chlorwasserstoffsäure wird eine Lösung von Eisenchlorür erhalten, aus welcher nach dem Abdampfen und Erkalten grüne an der Luft zerfliessliche Krystalle ($FeCl + 4HO$) sich abscheiden. Einfach-Chloreisen (Eisenchlorür).

Das Einfach-Chloreisen benutzt man in der Kattundruckerei. Gewerbliche Anwendung.

## Anderthalbfach-Chloreisen. $Fe_2Cl_3$.

Das Anderthalbfach-Chloreisen, auch Eisenchlorid genannt, bildet eisenschwarze, metallglänzende, grünlich schillernde Blätter, und wird erhalten durch Erhitzen von Eisen in Chlorgas. Es löst sich leicht in Wasser zu einer braungelben Flüssigkeit. Die Lösung erhält man auch durch Behandlung von Eisen in Königswasser oder durch Auflösen von Eisenoxyd in Chlorwasserstoffsäure. Aus dieser Lösung krystallisirt es in Verbindung mit Wasser ($Fe_2Cl_3 + 12HO$) als eine gelbe Krystallmasse. Es löst sich auch in Weingeist und Aether, deren Lösungen im Sonnenlicht entfärbt werden. In der Glühhitze wird es in entwei- Anderthalbfach-Chloreisen (Eisenchlorid).

chende Chlorwasserstoffsäure und in Eisenoxyd, das sich in krystallinischen Blättchen ansetzt, zerlegt.

Gewerbliche Anwendung.

Das Eisenchlorid dient in der Seidenfärberei und zum Bronciren der Flintenläufe (Erzeugung einer künstlichen Oxydschicht) theils um ihnen ein besseres Ansehen zu geben, theils um das Metall vor Rost zu schützen. Eine Eisenchloridauflösung stark mit Kochsalz gesättigt, benützt man auch zum Aetzen des Kupfers. (Bildung vom Eisenchlorür und Kupferchlorür, welches in Kochsalz gelöst bleibt).

## Gewinnung des Eisens.

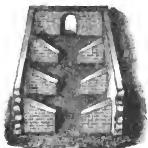
Gewinnung des Eisens.

Die in der Natur vorkommenden Eisenverbindungen, welche zur Gewinnung des Eisens Anwendung finden, werden Eisenerze genannt. Diese Erze, nämlich die Sauerstoffverbindungen des Eisens, werden einem reducirenden Schmelzprozesse unterworfen, wobei das abgeschiedene Eisen Kohlenstoff aufnimmt und eine leicht schmelzbare Verbindung (Gusseisen, Roheisen) bildet.

Die Eisenerze sind selten rein, sondern enthalten meistens kieselsaure Verbindungen, kohlensaure, schwefelsaure und phosphorsaure Salze, Schwefeleisen u. s. w., deren Anwesenheit die Brauchbarkeit der Erze sehr beeinträchtigt und auf die Güte des Eisens einen grossen Einfluss ausüben. Die wichtigsten Eisenerze sind folgende: Magneteisen (Eisenoxyduloxyd) sehr reich an Eisen, aus dem man das schwedische Eisen darstellt; Rotheisenstein (Eisenoxyd) ebenfalls reich an Eisen; Brauneisenstein (Eisenoxydhydrat) weniger eisenhaltig, häufig verunreinigt mit phosphorsauren Salzen, wird für Eisenguss verwendet; Spatheisenstein (kohlensaures Eisenoxydul) liefert ein besonders vorzügliches Eisen.

Die Eisenerze werden für die Schmelzung vorbereitet, indem man sie durch Pochen oder Schlämmen, durch Liegen an der Luft von taubem Gestein und anhängendem Thon befreit und hierauf einer Röstung unterwirft. Das Rösten hat zum Zweck die Kohlensäure und das Wasser zu entfernen, die Masse mürbe und locker zu machen, aus dem eingesprengten Eisenkies den Schwefel vom Eisen zu trennen und so zur Reduction geeigneter zu machen. Man nimmt die Röstung im Freien in Haufen oder in Schachtöfen von ähnlicher Einrichtung wie die Kalköfen, oder in den sog. Röststadeln vor. Die Röststadeln Fig. 87 nehmen in den mit Mauern umgebenen Räumen das mit Kohlen geschichtete Erz auf, welche man in Brand setzt.

Fig. 87.



Die gerösteten Eisenerze werden zerkleinert und eisenreichere mit eisenärmeren Erzen gemengt. Man nennt dies die Gattirung. Das Gemenge, welches aus einer Sauerstoffverbindung des Eisens und aus der Bergart (Kieselsäure oder Kalk) besteht, wird mit kalkhaltigen Substanzen gemengt, unter starker Erhitzung zu metallischem Eisen reducirt, wobei die Kohle als Brennmaterial und zugleich als Reductionsmittel mitwirkt. Würde man die gerösteten Erze blos mit Kohle gemengt dem Schmelzprozesse unterwerfen, so würde sich das Eisen im feinzertheilten Zustande ausscheiden und die Vereinigung zu einer Masse unmöglich machen. Um nun eine solche Vereinigung zu einer Masse zu bewirken, setzt man Körper zu, welche sich mit der Bergart zu einer gleich-

zeitig mit dem Eisen schmelzenden Glasmasse verbinden. Man nennt diese geschmolzene Masse Schlacke. Diese vermittelt nicht nur die Entfernung der in den Erzen enthaltenen fremden Bestandtheile, sondern sie befördert das Zusammenschmelzen des Metalls und schützt das gebildete Roheisen vor der oxydirenden Wirkung der Gebläseluft. Als schlakenbildende Substanzen, sog. Zuschläge, dienen bei Erzen von geringem Kieselsäuregehalt Quarz, Sand; bei kieselsäurereicheren Erzen Kalkstein, Flussspath und Thon. Das Gemenge von Erzen mit Zuschlägen nennt man Beschickung.

Das Schmelzen der Eisenerze geschieht in grossen Oefen Fig. 88; man nennt sie Hochöfen. Der Theil a heisst der Schacht, an seiner weitesten Stelle der Kohlensack oder Bauch, b die Rast, c das Gestell. In dem Gestell befinden sich, einander gegenüberliegend, zwei Oeffnungen mit eingesetzten halbcylindrischen Röhren (Formen) d, in welche die Mundstücke (Düsen) der Windleitungsröhren des Gebläses eintreten, welche den Ofen mit Luft versehen. Der untere Theil des Gestells e, in dem sich das geschmolzene Metall sammelt, wird der Herd genannt. Der auf einer eisernen Stange ruhende Stein f (Tümpelstein), der Stein g (Wallstein) und der nach der Vorderseite hin verlängerte Theil bilden den Vorherd i, der ausserhalb des Ofens liegt. Die Vorderseite des Herdes schliesst der Wallstein bis auf eine Spalte, die er zwischen sich und der einen Seitenwand lässt (Abstichöffnung), welche während des Schmelzens mit Lehm (Gestüppe) ausgefüllt, nachher zum Abfliessen des geschmolzenen Eisens und der Schlacke dient. Die vordere Seite A des Ofens, heisst die Arbeitsseite, B die Hinterseite, C und D Fig. 89 die Windseiten.

Fig. 88.

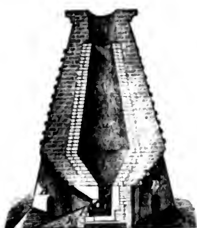
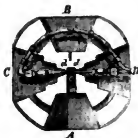


Fig. 89.




Diese Hochöfen werden ununterbrochen oft mehrere Jahre im Gang erhalten und fortwährend mit Schichten von Holzkohle, Kohks oder Steinkohlen und mit Kalk gemengten Erzen beschickt, indem sie durch die obere Oeffnung des Schachtes, die Gicht, eingeworfen werden. Die Beschickung, welche im obersten Theile des Schachtes vorgewärmt und vollständig ausgetrocknet wird (Vorwärmraum) sinkt allmälig nieder, indem die Kohlen im unteren Theile des Ofens verbrennen und kommt bei a zum Glühen. Hier wird das Eisenoxyd durch die Einwirkung reducirender Gase (Kohlenoxydgas, Kohlenwasserstoffgas, Cyanwasserstoffgas oder Cyankaliumdämpfe) seines Sauerstoffs beraubt, zuerst in Eisenoxyduloxyd und endlich in metallisches Eisen übergeführt (Reductionszone). In der Rast b herrscht eine grössere Hitze, erreicht den höchsten Grad in dem Gestell c, wo das Eisen Kohle aufnimmt und mit der Schlacke schmilzt (Kohlungs- und Schmelzraum). In diesem Raum wird bei d mittelst Cylindergebläse dem Ofen Luft zugeführt, welche eine lebhafte Verbrennung der Kohlen bewirkt. Das geschmolzene Eisen und die Schlacke sammeln sich in dem Herd e an. Die Schlacke fliesst über die Schlackentrift h ab oder wird durch eiserne

Haken ausgezogen. Das Roheisen wird so oft der Herd voll ist, in Formen von Sand abgelassen, wodurch man es meistens in grösseren prismatischen Stücken (Gänze) erhält.

Die Hochofengase (Gichtgase) sind, wie wir bereits Seite 117 gesehen haben, ein Gasgemenge von Kohlenoxyd, Kohlensäure, Kohlenwasserstoffen, Wasserstoff und Stickstoff. Diese werden durch angebrachte Vorrichtungen in anderen Oefen verbrannt und dienen zum Rösten der Erze, zum Brennen von Kalk oder zum Vorwärmen der Gebläseluft, wodurch eine namhafte Ersparniss von Brennmaterial erzielt wird. Auch finden sie vor ihrer Verwendung als Brennmaterial zur Darstellung von Salmiak Anwendung, indem man sie vorher durch Salzsäure leitet.

Die Schlacken sind glasig, durchscheinend, verschieden gefärbt, selten farblos und meistens Gemenge kieselsaurer Verbindungen. Man benutzt sie zur Darstellung von Ziegeln, als Zusatz beim Glasschmelzen, zur Herstellung bleifreier Glasur, und auch mit Kalk gebrannt als Cäment.

## Gusseisen.

Gusseisen oder Roheisen.

Das durch den Hochofenprozess erhaltene Kohleneisen nennt man Gusseisen oder Roheisen. Man unterscheidet weisses und graues Gusseisen.

Weisses Gusseisen.

Das weisse Gusseisen erscheint als eine glänzende, harte und spröde Metallmasse, die weisser ist als reines Eisen. Es bildet sich, wenn das geschmolzene Kohleneisen bei seinem Austritt aus dem Ofen rasch erkaltet. Vor dem Schmelzen wird es breiig, erstarrt beim Erkalten mit rauher Oberfläche, zeigt eine krystallinische Structur und ist zum Gusse nicht geeignet. Dagegen ist es, wenn sich kein grosser Gehalt von Schwefel und Phosphor in demselben findet, für die Gewinnung von Stabeisen das entsprechendste Material.

Graues Gusseisen.

Das graue Gusseisen besitzt eine dunkelgraue Farbe, gewisse Dehnbarkeit, lässt sich feilen, hobeln und bohren, hat einen körnig blätterigen Bruch, lässt sich eben so wenig wie das weisse schmieden oder schweissen, wird beim Schmelzen dünnflüssig, erstarrt beim Erkalten mit regelmässiger Oberfläche, zieht sich gleichförmig zusammen und eignet sich ganz besonders zum Gusse. Es bildet sich beim langsamen Erkalten des geschmolzenen Eisens, wobei sich ein Theil des mit dem Eisen verbundenen Kohlenstoffs in zahlreichen kleinen, schwarzen, graphitartigen Blättchen ausscheidet, die der Metallmasse die dunkelgraue Farbe ertheilen. Eisen, welches Schwefel, Phosphor oder Mangan enthält, bleibt selbst beim langsamen Erkalten weiss, indem diese die Ausscheidung von Kohlenstoff verhindern.

Spiegeleisen.

Das kohlenstoffreichste Gusseisen, welches namentlich aus manganhaltigem Spatheisenstein erhalten wird, heisst Spiegeleisen (Rohstahleisen).

Halbirtes Gusseisen.

Häufig wird auch ein Gusseisen erhalten, welches ein Gemenge von weissem und grauem ist, indem der Graphit sich nicht durch die ganze Masse des Eisens, sondern nur in einigen Theilen desselben abscheidet. Man nennt es halbirtes Gusseisen. Ein solches wird namentlich in Schweden absichtlich erzeugt, weil dieses Gemenge die Härte des weissen mit der Zähigkeit des grauen verbindet und es besonders zu eisernen Geschützen sehr geeignet macht.

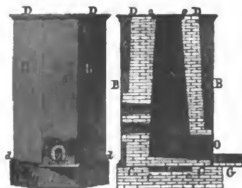
Das Roheisen enthält je nach seiner Gewinnung in wechselnden

Mengen verschiedene Beimengungen, welche auf seine Benützung einen wesentlichen Einfluss ausüben. Es sind dies: Schwefel, Phosphor, Kiesel, Mangan, Kupfer, Arsen und einige andere in kaum bemerkenswerther Menge.

Eisenguss. Eisenguss. Das Eisen, welches zum Gusse dient, fliesst im geschmolzenen Zustande unmittelbar aus dem Hochofen in die Formen, in welche das flüssige Eisen durch Rinnen geführt oder aus dem Herd geschöpft wird.

Man zieht es vor das Eisen vor seiner Verwendung zu Gusswaaren umzuschmelzen, wozu sich jedoch nicht jedes Roheisen eignet, da manchem durch das Umschmelzen der Kohlenstoff entzogen, dadurch seine Eigenschaften als Gusseisen verliert und zum Gusse untauglich wird. Das Umschmelzen geschieht bei kleineren Mengen für feinere Gusswaaren in Tiegeln von Graphit oder feuerbeständigem Thon; bei grösseren Mengen in Flammenöfen oder am häufigsten in Schachtöfen, welche Kupolöfen genannt werden.

Fig. 90.



Der Kupolofen Fig. 90 steht auf dem Gemäuer C auf der Eisenplatte d, ist aussen mit eisernen Platten B bekleidet und von einer grossen Platte D mit einer Oeffnung o bedeckt. Der innere Raum ist mit feuerfesten Ziegeln aufgebaut und mit Oeffnungen versehen, welche zur Aufnahme der Düsen eines Gebläses dienen. Der Zwischenraum c und die an der Bodenplatte befindliche Oeffnung e sind mit Sand ausgefüllt. Die Oeffnung O ist mit feuerfesten Backsteinen zugemauert, welche nach jedem Schmelzen geöffnet wird und dient zur Ausbesserung des Ofens. Die während des Schmelzens verschlossene Oeffnung g wird bei erfolgendem Gusse zum Ausfliessen des Eisens aufgestochen, aus welcher das geschmolzene Eisen über eine bei a angebrachte Rinne abfliesst. Das Roheisen und das Brennmaterial (Holzkohlen oder Kohks) werden durch die Gicht schichtenweise in den Schacht A eingetragen und rasch niedergeschmolzen. Hat das geschmolzene Eisen die Oeffnung m erreicht, so wird dieselbe mit Thon verschlossen und die in m befindliche Düse in die Oeffnung n eingebracht. Das flüssige Eisen wird entweder in die Form unmittelbar geleitet, oder in eiserne, mit Thon überstrichene Giesspfannen gelassen und nach der Form hingetragen.

Zur Herstellung von Gussformen verwendet man verschiedene Materialien, wie Sand und Lehm. Hiernach unterscheidet man den Sandguss, welcher in der Eisengiesserei am meisten zur Anwendung kommt, den Masseguss und den Lehmguss. Der Schalenguss, welcher in eisernen Formen ausgeführt wird, bezweckt durch rasche Abkühlung eine oberflächliche Umänderung des grauen Roheisens in weisses, wodurch es eine sehr harte Oberfläche erhält und so besonders für Walzen zum Ausstrecken des Blechs sehr geeignet ist.

Adouciren. Bei gusseisernen Gegenständen wo die Bildung von weissem hartem Eisen für ihre weitere mechanische Verarbeitung nachtheilig ist, glüht man diese in einer Einhüllung von reinem Quarzsand längere Zeit schwach in eisernen Gefässen, wodurch das weisse Eisen wieder

in graues übergeführt wird. Man nennt dieses Verfahren das Adruciren, Tempern, Anlassen.

Schmiedbares Gusseisen.

Sollen die Gusswaaren durch das Adruciren zugleich eine gewisse Festigkeit erhalten, so müssen diese durch die sie umgebende Hülle und die länger anhaltende Hitze, entkohlt werden. Hierzu benutzt man als Hülle ein Cämentirpulver aus Kohle, Knochenasche, Eisenhammerschlag und rothem Eisenoxyd. Einen auf diese Weise entkohlten Eisenguss nennt man hämmerbaren, schmiedbaren Eisenguss. Man benützt ihn in neuerer Zeit zur Herstellung von Schlüsseln, Lichtputzen, Schnallen und indem man solche Gegenstände oberflächlich verstählt (s. b. Stahl) auch zu gegossenen Scheeren und Messern.

Emailliren des Gusseisens.

Um die Gusswaaren vor Rost zu schützen, überzieht man die feineren Waaren mit einem Lack, welcher aus Leinölfirniss und Kienruss besteht, die gröberen mit Steinkohlentheer, die Oefen mit Graphit. Gusseiserne Kochgeschirre überzieht man auf der inneren Seite mit einer Glasur, indem man die Fläche durch verdünnte Schwefelsäure reinigt, mit einem aus Borax, Quarz, Feldspath, Thon und Wasser bestehenden Brei bestreicht, den noch feuchten Ueberzug mit feingepulvertem Feldspath, Soda, Borax und Zinnoxyd überstreut und darauf die Geschirre in einer Muffel bis zum Schmelzen der Glasmasse erhitzt. Auch wird hierzu eine Glasurmasse benutzt, die man durch Zusammenschmelzen von Flintglaspulver, kohlensaurem Natron und Borsäure darstellt. Man nennt dieses Verfahren das Emailliren des Gusseisens

## Schmiedeeisen oder Stabeisen.

Schmiede- oder Stabeisen.

Das Schmiedeeisen (Stabeisen) besitzt nach seiner grösseren oder geringeren Reinheit eine lichtgraue bis silberweisse Farbe und nähert sich in seinen Eigenschaften mehr oder weniger dem reinen Eisen. Der Kohlenstoffgehalt (0,1 bis 0,5 Proc.) des Schmiedeeisens macht dieses härter und dehnbarer als reines Eisen; es ist um so weicher und besitzt eine geringere Festigkeit je weniger, um so härter und von grösserer Festigkeit je mehr Kohlenstoff es enthält. Phosphor und Schwefel ertheilen dem Schmiedeeisen sehr nachtheilige Eigenschaften. Enthält es 0,7 bis 1 Proc. Phosphor, so lässt es sich zwar glühend schmieden und schweissen, bricht aber in der Kälte schon beim Biegen; solches Schmiedeeisen heisst kaltbrüchig. Enthält es nur eine geringe Menge Schwefel, so wird es rothbrüchig, d. h. es zerbröckelt, wenn es rothglühend gehämmert wird. Auch Arsen, sowie Kupfer, Antimon, Zinn und andere Metalle vermindern die Festigkeit des Schmiedeeisens, und machen dasselbe spröde und brüchig. Der Kiesel (0,4 Proc.) macht es hart und mürbe; man nennt es alsdann faulbrüchig.

Darstellung des Schmiedeeisens.

Das Schmiedeeisen wird aus dem Guss- oder Roheisen dargestellt, indem man aus demselben die Verunreinigungen entfernt und den mit dem Eisen verbundenen Kohlenstoff möglichst vollständig entzieht. Dies geschieht dadurch, dass man das Roheisen bei Luftzutritt schmilzt, wobei ein Theil des Eisens oxydirt wird, während der im Eisen enthaltene Kohlenstoff und Schwefel verbrennen und als Kohlensäure und schweflige Säure entweichen. Gleichzeitig wird auch der Phosphor zu Phosphorsäure und der Kiesel zu Kieselsäure verbrannt, welche mit dem entstandenen Eisenoxydul sich zu einer leicht schmelzbaren Schlacke vereinigen. Die Schmelzbarkeit des Eisens vermindert sich in dem Maasse, als dasselbe reiner wird und bildet alsdann eine zähe zusammenhängende Masse, Luppe genannt. Die Luppe wird aus dem Feuer

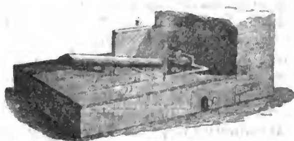
genommen, durch Schlagen mit dem Hammer oder durch Walzen von den beigemengten Schlackentheilen befreit und so in die Form gebracht, in welcher es in den Handel kommt.

Frischen u. Puddeln.

Wird die Darstellung von Stabeisen in offenen Herden ausgeführt, wobei der Kohlenstoff des Eisens durch ein Gebläse verbrennt, so nennt man es das Eisenfrischen oder den Frischprozess. Geschieht die Entkohlung des Eisens in Flammenöfen, so ist dies der Puddlingsprozess oder das Puddeln.

Die Einrichtung eines Frischherdes zeigt die Fig. 91, dessen Grube mit Eisenplatten ausgekleidet ist. Die eisernen Wände des Herdes, in welche das Gebläse b einmündet, werden Zacken genannt, von denen n Formzacken, der gegenüberliegende zwischen C l der Gichtzacken, die etwas höhere Eisenplatte i Aschenzacken und die dem Arbeiter zugekehrte Platte l Schlackenzacken heisst. Der Boden, von einer Eisenplatte gebildet, wird Frischboden genannt.

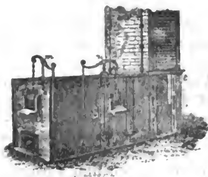
Fig. 91.



Beim Frischen füllt man zuerst den Feuerraum mit glühenden Holzkohlen, erhält diese durch die Gebläseluft in lebhafter Verbrennung, bringt das Roheisen in Gänzen mit Holzkohle und Garschlacke auf den Herd g und schiebt es hierauf allmälig schräge in das Feuer des Gebläses, wobei es tropfenweise abschmilzt (Einschmelzen) und von der Rohschlacke bedeckt auf dem Boden sich ansammelt. Die Schlacke, halbkieselsaures Eisenoxydul ($2FeO, SiO_2$) fliesst durch den unter der Schlackenplatte O nach f sich verengenden Raum und wird bei f abgelassen. Das eingeschmolzene Eisen wird aus dem Herde gehoben und nochmals niedergeschmolzen (Rohaufbrechen), wobei sich eine weniger Kieselsäure haltige Schlacke ($4FeO, SiO_2$) die sogenannte Garschlacke bildet, welche als treffliches Oxydationsmittel zum Entkohlen des Eisens verwendet wird. Nach dieser Operation wird das Eisen nochmals aufgehoben und niedergeschmolzen (Garaufbrechen), worauf es, nachdem sämmtliche fremdartige Stoffe und fast aller Kohlenstoff entfernt sind, unter dem Hammer oder zwischen Walzen weiter verarbeitet wird.

Bei dem Puddlingsprozess wendet man Flammenöfen sog. Puddelöfen an, deren Einrichtung durch Fig. 92 und 93 ersichtlich wird. Der Puddelofen ist aus feuerfestem Material gebaut, ausserhalb mit eisernen Platten bekleidet und mit einer hohen Esse versehen. Als Brennmaterial werden meistens Steinkohlen, seltener Torf verwendet. Die Flamme des auf dem Rost r befindlichen Brennmaterials schlägt über die Brücke b auf den Herd h, wohin das Kohleneisen zu liegen kommt und entweicht über die Brücke d durch den abwärts geneigten Fuchs f und die Esse e, welche mit einer Klappe zur Regulirung des Zugs versehen ist. Die Feuer- und Fuchsbrücke bd bestehen aus hohlen Eisenstücken c

Fig. 92.



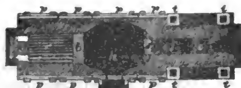


Fig. 93.

durch welche man Wasser leitet, um das Schmelzen zu verhindern. Die Heizthüre s sowie die Arbeitsöffnung o lassen sich durch Vorrichtungen m und n öffnen und schliessen; pp sind verankerte Platten um das Gemäuer zusammenzuhalten und tt eiserne Träger, auf denen die Esse ruht; die Oeffnung C am unteren Theile der Esse dient zur Entfernung von Asche, geschmolzenem Mauerwerk, Schlacken und durch xx gelangt man unter die Herdplatte. Sobald der Ofen zum Weissglühen erhitzt ist, trägt man das Roheisen mit Hammerschlag oder Garschlacke ein und bringt es im halbgeschmolzenen Zustande durch Umrühren (Puddeln) mittelst eiserner Instrumente mit den Schlacken in innige Berührung, wobei der Kohlenstoff des Eisens auf Kosten des Sauerstoffs des Eisenoxyduls verbrennt und als Kohlenoxydgas entweicht. Die Schmelzbarkeit des Eisens vermindert sich hierbei allmälig, die Masse wird zäher, erstarrt zu unregelmässigen Klumpen, die man zu Ballen vereinigt, herausnimmt und durch Walzen oder Hämmern von der beigemengten Schlacke befreit.

Man hat den Puddlingsprozess zu verlassen gesucht und vorgeschlagen durch die Einwirkung von Wasserdampf auf geschmolzenes Gusseisen, dieses in Schmiedeeisen zu verwandeln. Hierbei wird das Wasser in seine Bestandtheile zerlegt; der Sauerstoff verbindet sich mit den fremden Stoffen und der Kohle, der Wasserstoff mit dem Schwefel, welche theils in Gasform entweichen; theils die Schlacke bilden.

Neuerdings hat man auch versucht, in geschmolzenes Gusseisen Luft unter starkem Druck einströmen zu lassen, um hierdurch eine raschere Verbrennung des Kohlenstoffs zu bewirken und dadurch in kürzerer Zeit Stabeisen zu erhalten. (Verfahren von Bessemer).

Zu erwähnen ist, dass man, anstatt die Puddelöfen mittelst Steinkohlen und atmosphärischer Luft zu heizen, Gichtgase als Brennmaterial anwendet. Anstatt der Gichtgase wendet man vielfach zum Frischen, wie auch häufig zum Schweissen des Eisens, Generatorgase an.

Durch mechanische Behandlung des Eisens wird dasselbe weiter bearbeitet, indem man theils durch Schmieden und Schweissen verschieden geformte Gegenstände verfertigt, theils mittelst Maschinen (Blechwalzen, Drahtzüge) Stäbe, Blech und Draht verarbeitet, wobei das Eisen zur Steigerung seiner Dehnbarkeit, gewöhnlich entsprechend stark erhitzt wird.

## Stahl.

Stahl.

Der Stahl, eine Verbindung des Eisens mit dem Kohlenstoffe, enthält weniger Kohlenstoff als das Roheisen, aber mehr als das Schmiedeeisen und steht somit hinsichtlich seines Kohlenstoffgehaltes zwischen diesen beiden Eisenarten.

Eigenschaften des Stahls.

Der Stahl besitzt eine graulich weisse Farbe, erscheint auf dem Bruche körnig und zwar um so gleichartiger je besser er ist. Sein spec. Gewicht wechselt zwischen 7,6 bis 7,8. Er lässt sich, wie das Schmiedeeisen, im glühenden Zustande schmieden und schweissen; nur muss er vorsichtiger behandelt werden, um eine Entkohlung zu verhüten. Er ist aber auch schmelzbar wie das Gusseisen und vereinigt

desshalb die Eigenschaften desselben mit denen des Schmiedeeisens. Der Kohlenstoffgehalt schwankt von 1 bis 2 Procent. Seine Härte nimmt zu mit steigendem Kohlenstoffgehalt, dagegen vermindert sich seine Schweissbarkeit und Festigkeit.

Härten des Stahls.

Der Stahl besitzt die Eigenschaft, einen hohen Grad von Härte anzunehmen, wenn man ihn im glühenden Zustande schnell abkühlt. Man nennt dies das Härten des Stahls. Das Härten des Stahls geschieht gewöhnlich durch Eintauchen desselben in kaltes Wasser (Härtewasser) dem man häufig als bessere Wärmeleiter Salpetersäure, Schwefelsäure oder Salpeter, Kochsalz u. s. w. zusetzt. Auch geschieht das Härten in Quecksilber, in Oel, Talg u. s. w.

Ein zu starkes und anhaltenderes Erhitzen des Stahls beraubt denselben seiner Härte und Festigkeit; man sagt alsdann, er sei verbrannt. Durch Hämmern unter einem mit Wasser benetzten Hammer und vorsichtiges Härten oder durch mehrmaliges Eintauchen rothglühenden Stahls in Wasser von + 87,5 bis 93,7° C (= 70 bis 75° R.) und nachfolgendem Härten in Wasser von + 16,2 bis 18,7° C. (= 13 bis 15° R.) kann verbrannter Stahl wieder vollständig hergestellt werden.

Anlassen des Stahls.

Der gehärtete Stahl verliert seine Härte wider, wenn man ihn erhitzt und langsam erkalten lässt. Man nennt dies das Anlassen, Adouciren oder Tempern des Stahls. Bei dem Erhitzen des Stahls bildet sich auf der Oberfläche desselben eine durchsichtige Schicht von Oxyd (Anlaufen) und zeigt alsdann je nach der Temperatur, bis zu welcher das Erhitzen gesteigert wurde, verschiedene Farben (Anlauffarben). Er zeigt bei

220° C. (= 176° R.) eine blassgelbe Farbe verwendbar für Lanzetten und feine schneidende Instrumente;
230° C. (= 184° R.) blasse Strohfarbe verwendbar für feine Rasirmesser;
240° C. (= 192° R.) goldgelbe Färbung verwendbar für gewöhnliche Rasirmesser und Federmesser;
255° C. (= 204° R.) braune Färbung verwendbar für Scheeren und Meissel;
265° C. (= 212° R.) purpurfarbene Flecken verwendbar für Aexte, Hobeleisen, Taschenmesser und stärkere Meissel;
275° C. (= 220° R.) Purpurfarbe verwendbar für Tischmesser und grosse Scheeren;
285° C. (= 228° R.) hellblaue Färbung verwendbar für Federn, Klingen und Uhrfedern;
295° C. (= 236° R.) indigoblaue Färbung verwendbar für feine Sägeblätter, Bohrer und sehr elastische Instrumente;
315° C. (= 252° R.) dunkelblaue Färbung verwendbar für grosse Sägeblätter, welche durch Feilen geschärft werden.

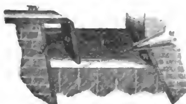
Stahlerzeugung.

Der Stahl kann nach zwei Methoden erhalten werden. Die erste besteht darin, kohlenstoffreichem Eisen (Gusseisen) Kohlenstoff zu entziehen, während die andere bezweckt, kohlenstoffärmerem Eisen (Schmiedeeisen) Kohlenstoff zuzuführen. Den nach der ersteren Methode erhaltenen bezeichnet man als Roh- oder Schmelzstahl; den aus Schmiedeeisen gewonnenen als Cäment- oder Brennstahl.

Rohstahl.

Der Rohstahl auch Frischstahl genannt, wird aus weissem Gusseisen erhalten, indem man dasselbe mit Kohle und Schlacke in einer Vertiefung Fig. 94, ähnlich wie bei dem Frischen des Roheisens auf

Fig. 94.



Frischherden, mit der Vorsicht erhitzt, dass die Gebläseluft nicht das Metall, sondern nur die Kohle trifft. Dadurch wird der Kohlenstoff des Roheisens nur allmälig verbrannt und der Arbeiter hat es ganz in seiner Gewalt, durch zeitige Unterbrechung des Prozesses, das Eisen vor zu starker Entkohlung zu schützen. Würde die Gebläseluft unmittelbar auf das Metall geleitet oder die Operation zu lange fortgesetzt, so würde aller Kohlenstoff verbrennen und der Stahl in Schmiedeeisen umgewandelt.

Raffiniren des Stahls.

Um eine grössere Gleichförmigkeit des erhaltenen Stahls herbeizuführen, schmiedet man denselben zu Stäben aus und vereinigt mehrere solcher Stäbe zu einem einzigen, indem man sie weissglühend zusammenschweisst. Dieses Verfahren, welches öfters wiederholt wird, nennt man das Raffiniren des Stahls; den so behandelten Stahl, Gerbstahl oder raffinirten Stahl.

Puddelstahl.

Auch in Flammenöfen (Puddelöfen) lässt sich aus Roheisen Stahl erzeugen, indem man den Puddlingsprozess entweder in dem Augenblick unterbricht, wo das Eisen den richtigen Grad der Entkohlung erreicht hat oder bis zur Bildung von Stabeisen fortsetzt und dieses dann durch erneuerten Zusatz von Roheisen in Stahl überführt. Dieser Stahl führt den Namen Puddelstahl.

Bessemerstahl.

Nach einem andern Verfahren wird in geschmolzenes Roheisen Luft eingepresst, wodurch dieses, je nach der längeren oder kürzeren Einwirkung der Luft in Schmiedeeisen oder in Stahl übergeht. Dieses Verfahren von Bessemer Stahl aus Roheisen zu erzeugen (Bessemerstal) beruht darauf, dass der Kohlenstoff des Roheisens in der Weissglühhitze sich mit dem Sauerstoff der Luft verbindet und als Kohlensäure entweicht.

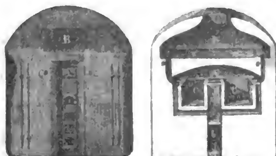
Uchatiusstahl.

In neuerer Zeit stellt man Stahl (Uchatiusstahl) aus Roheisen dar, indem man dieses in sehr vertheiltem Zustande mit gepulvertem Spatheisenstein und Braunstein mengt und das Gemenge in einem Tiegel zusammenschmilzt. Bei dieser hohen Temperatur geben der Spatheisenstein (kohlensaures Eisenoxydul) und der Braunstein (Manganhyperoxyd) Sauerstoff, Kohlensäure und Wasser ab, entziehen dem Roheisen theilweise seinen Kohlenstoff, schmelzen und führen die Verunreinigungen in die Schlacke über.

Cämentstahl.

Der Cämentstahl wird aus Eisenstangen (Schmiedeeisen) dargestellt, die man in Oefen mit Kohle oder kohlehaltigen Substanzen längere Zeit mit Sand bedeckt glüht und im Ofen selbst erkalten lässt. Die aus feuerfesten Steinen gebauten Cämentiröfen erhalten gewöhnlich die aus Fig. 95 ersichtliche Einrichtung. Die Cämentirkästen CC aus feuerfestem Thon ruhen auf Steinen und werden, nachdem sie gefüllt sind, mit Thonplatten bedeckt. A ist die Oeffnung zum Füllen und Leeren der Kästen, cc sind Oeffnungen, durch welche Probestücke gezogen werden, um den Gang und die Beendigung der Operation beurtheilen zu können. Das Brennmaterial wird durch die Thüre a auf den Rost g gebracht;

Fig. 95.



b ist der Aschenfall, zu dem die Thüren b' führen. Die Flamme zieht in Kanälen um die Kästen, gelangt durch die Oeffnungen oo in den Raum B, in welchem die Thonkästen und Platten gebrannt werden und von da in den Schornstein D.

Als Cämentirpulver verwendet man gewöhnlich ein Gemenge von gepulverter Holz- oder Thierkohle, Asche und Kochsalz oder Graphit und Kalkstein.

Der durch dieses Verfahren gewonnene Stahl ist auf seiner Oberfläche gewöhnlich blasig (Blasenstahl). Seine Masse ist nicht ganz gleichförmig, indem die äusseren Schichten kohlenstoffreicher sind als die inneren; er muss daher, bevor er in den Handel kommt zur Erlangung einer grösseren Gleichförmigkeit durch Schmieden, Schweissen und Strecken raffinirt werden. Blasenstahl.

Die Erzeugung von Stahl aus Schmiedeeisen durch Glühen mit Kohle oder kohlehaltigen Substanzen beruht auf dem Verhalten des Kohlenoxyds in der Weissglühhitze Kohlenstoff an das Eisen abzugeben und in Kohlensäure überzugehen ($2CO = CO_2 + C$); letztere wird in Berührung mit Kohle wieder zu Kohlenoxydgas und wirkt so von Neuem kohlend auf das Eisen ein. Die Holzkohle enthält nämlich Luft in ihren Poren eingeschlossen, deren Sauerstoff beim Glühen die Bildung von Kohlenoxyd veranlasst. In ähnlicher Weise wirkt auch der Kohlenstoff des Steinkohlengases auf das Schmiedeeisen ein, da, wie die Erfahrung gezeigt, sich Stahl bildet, wenn Eisenstäbe in Steinkohlengas weissglühend erhalten werden. Geeigneter als Cämentirpulver statt der gewöhnlich angewandten Holzkohle aus hartem Holz sind die kalireichen Laubholzkohlen und die Thierkohle, kohlenhaltige Substanzen, die zugleich Stickstoff enthalten (Hornabfälle, Leder) und Blutlaugensalz, weil diese die Stahlbildung durch das Entstehen von Cyan (Kohlenstickstoff $C_2N = Cy$) und Cyankalium (KCy) begünstigen, indem das Cyan mit dem Eisen Cyaneisen bildet, das selbst wieder in Kohleneisen (Stahl) und in entweichenden Stickstoff sich zerlegt. Theorie der Stahlbildung.

Der Rohstahl wie auch der Cämentstahl sind in ihrer Masse nicht ganz gleichförmig und müssen deshalb raffinirt werden. Um dem Stahl eine noch grössere Gleichförmigkeit zu geben, die durch Gerben oder Raffiniren unvollständig erreicht wird, schmilzt man den Stahl in Tiegeln und erhält hierdurch den Gussstahl. Auch durch Zusammenschmelzen von Guss- und Stabeisen wird Gussstahl dargestellt. Gussstahl.

Für eiserne Geräthe und Werkzeuge ist es in vielen Fällen genügend, diese nur auf der Oberfläche zu verstählen. Zu diesem Behufe werden die zu verstählenden mittelst Smirgel gereinigter Gegenstände mit einem kohlehaltigen Cämentirpulver geschichtet in eisernen Kasten geglüht und dann rasch abgelöscht. Man nennt dieses Verfahren das Verstählen oder Einsatzhärten. Verstählen.

Nach einer anderen Methode wird Eisen oberflächlich in Stahl verwandelt (gehärtet), indem man dasselbe im glühenden Zustande mit getrocknetem Blutlaugensalzpulver überstreut, nochmals glüht und in einer Härteflüssigkeit ablöscht.

Der Damascenerstahl, eine berühmte Stahlsorte, besitzt die Eigenschaft, wenn seine polirte Oberfläche mit Säuren geätzt wird, hellere und dunklere Adern (Damascirung) zu zeigen. Man hat dieses Verhalten dadurch zu erklären gesucht, dass man annahm, der Kohlenstoff sei mit dem Eisen in verschiedener Weise verbunden, und dass diese verschiedenen Kohlenstoffverbindungen je nach ihrer grösseren oder geringeren Neigung zu krystallisiren sich trennen. Durch Zu- Damascenerstahl.

sammenschweissen von Eisen und Stahl oder von hartem und weichem Stahl erhält man den sog. künstlichen Damast, aus welchem Flintenläufe, die Zähigkeit mit Härte verbinden, verfertiget werden.

Indischer Gussstahl (Wootz).

In Ostindien wird durch Erhitzen von Schmiedeeisen mit gewissen Pflanzensubstanzen ein Gussstahl dargestellt, welcher unter dem Namen indischer Gussstahl (Wootz) in den Handel kommt. Dieser ist von vorzüglicher Beschaffenheit und zeigt beim Aetzen sehr schöne Damastzeichnungen. Die Indier zerschroten Stabeisen in kleine Stücke und geben diese mit trockenen Holzspänen von geöhrter Cassie (Cassia auriculata) und einigen grünen Blättern von ostindischer Seidenpflanze (Asclepias gigantea) in kleine Tiegel, und erhitzen sie bei möglichst niederer Temperatur.

Der Kohlenstoff ist nicht das einzige stahlerzeugende Element; das Eisen nimmt die Eigenschaften des Stahls erst dann an, wenn man es mit Stickstoff verbindet, oder mit einem anderen Körper, welcher dieselbe chemische Rolle spielen kann wie dieser; ein solcher ist der Phosphor. Die Blätter der Seidenpflanze, welche stickstoffhaltige Säfte enthalten, liefern hierzu den Stickstoff; die Cassie, deren Asche aus phosphorsauren Salzen besteht, liefert den Phosphor. Die vorzügliche Härte des Wootzstahls ist daher der Anwendung von Pflanzenstoffen zuzuschreiben, welche dem Eisen neben dem Kohlenstoff die weiteren Elemente zur Stahlbildung liefern, nämlich den Phosphor und den Stickstoff.

Die besten Stahlsorten enthalten Phosphor. Setzt man diesen in geeignetem Verhältniss gekohltem Eisen zu, so liefert dieses vortrefflichen Stahl, der sich besonders durch Härte auszeichnet.

Wolframstahl.

Der Wolframstahl, welcher in neuerer Zeit namentich in Steiermark erzeugt wird, und sich durch seine Härte und grosse Festigkeit auszeichnet, ist eine Legirung des Stahls mit Wolfram (s. b. Wolfram).

Gewerbliche Anwendung des Stahls.

Der Stahl findet eine sehr mannigfaltige Anwendung. Er ist ein sehr schätzbares Material für Schneide-, Bohr- und Sägewerkzeuge, für Meisel, Aexte und Hämmer, zu Federn und chirurgischen Instrumenten, und zu Platten für den Stahlstich. Zum Graviren und Aetzen von Stahl (Siderographie) benutzt man Gussstahlplatten. Das Graviren geschieht auf Platten, welche oberflächlich entkohlt sind und die man nach dem Graviren wieder in Stahl verwandelt. Anstatt des Gravirens wendet man auch das Aetzen an, indem man die Zeichnung mittelst einer Aetzflüssigkeit einätzt. Als Aetzflüssigkeiten benutzt man Salpetersäure, oder salpetersaures Silberoxyd oder salpetersaures Kupferoxyd; am besten eine Auflösung von 2 Thl. Jod und 5 Thl. Jodkalium in 40 Thl. Wasser.

## Chrom. Cr.

Vorkommen.

Das Chrom kommt in der Natur nicht gediegen vor und tritt überhaupt in geringer Menge und Verbreitung auf. Man findet es als Bestandtheil der Chromerze, als Begleiter des Eisenoxyds in einigen Eisenerzen und als roth oder grün färbenden Bestandtheil mancher anderer Mineralien.

Eigenschaften und Gewinnung.

Das Chrom bildet eine sehr harte Masse von zinnweisser Farbe. Sein spec. Gewicht beträgt 6,8. Man erhält es mit wenig Kohle verbunden durch heftiges Erhitzen von Chromoxyd mit Kohle. In Form von spröden metallglänzenden Blättchen wird es erhalten durch Zersetzung einer wässerigen Lösung von Chlorchrom mittelst des galvanischen Stroms.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Chrom luftbeständig, beim Glühen an der Luft aber verbrennt es zu Chromoxyd. Von Salzsäure wird es sehr leicht aufgelöst, von Schwefelsäure aber schwierig und von Salpetersäure selbst beim Kochen kaum angegriffen.

Das Chrom findet für sich keine Anwendung, dagegen sind einige seiner Verbindungen für gewerbliche Zwecke von Bedeutung.

### Verbindungen des Chroms mit Sauerstoff.

Chrom und Sauerstoff.

Das Chrom vereinigt sich mit dem Sauerstoff in verschiedenen Verhältnissen. Man unterscheidet das Chromoxydul CrO, das Chromoxyd $Cr_2O_3$, das Chromoxyduloxyd $Cr_3O_4$ und die Chromsäure $CrO_3$. Ausser diesen ist eine Verbindung von Chromoxydul mit Chromsäure CrO, $CrO_3 = 2CrO_2$ bekannt.

Chromoxydul.

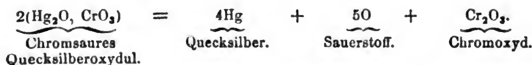
Chromoxydul: CrO. Das Chromoxydul wird in Verbindung mit Wasser als dunkelbrauner Niederschlag erhalten, wenn man eine Lösung von Einfach-Chlorchrom mit Kalilauge versetzt. In Folge seiner grossen Verwandtschaft zum Sauerstoff zersetzt es das Wasser unter Entwickelung von Wasserstoffgas schon bei gewöhnlicher Temperatur und verwandelt sich in Chromoxyduloxydhydrat.

## Chromoxyd. $Cr_2O_3$.

Chromoxyd.

Das Chromoxyd erscheint als ein dunkelgrünes Pulver oder als eine graugrüne den Theeblättern ähnlich sehende Masse. In der Hitze wird es nicht zersetzt, durch Wasserstoffgas ist es in der höchsten Temperatur nicht reducirbar und wird durch Kohle erst in sehr hoher Temperatur zerlegt. Nach dem Glühen ist es in Säuren fast unlöslich. Das Chromoxyd lässt sich auf verschiedene Weise darstellen und wird in verschiedenen Farbenabstufungen erhalten.

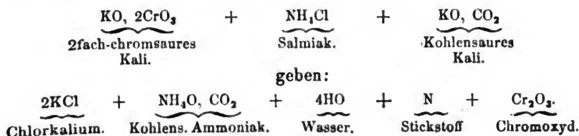
Am schönsten erhält man es durch Erhitzen von chromsaurem Quecksilberoxydul in einer Porzellanretorte. Hierbei entweichen Sauerstoff und Quecksilberdampf, während Chromoxyd als ein dunkelgrünes Pulver zurückbleibt, denn:



$$\underbrace{2(Hg_2O,\ CrO_3)}_{\text{Chromsaures Quecksilberoxydul.}} = \underbrace{4Hg}_{\text{Quecksilber.}} + \underbrace{5O}_{\text{Sauerstoff.}} + \underbrace{Cr_2O_3.}_{\text{Chromoxyd.}}$$

Als eine graugrüne Masse in Form aufgerollter Theeblätter wird es erhalten, wenn man zweifach-chromsaures Ammoniak in einem Porzellantiegel erhitzt ($NH_4O,\ 2Cr_4O_3 = Cr_2O_3 + N + {}_4HO$).

Meistens wird es durch Zusammenschmelzen von Salmiak mit 2fach-chromsaurem Kali und kohlensaurem Kali dargestellt, wobei das Chromoxyd beim Auslaugen der geglühten Masse mit Wasser zurückbleibt. Der Vorgang ist folgender:



$$\underbrace{KO,\ 2CrO_3}_{\text{2fach-chromsaures Kali.}} + \underbrace{NH_4Cl}_{\text{Salmiak.}} + \underbrace{KO,\ CO_2}_{\text{Kohlensaures Kali.}}$$

geben:

$$\underbrace{2KCl}_{\text{Chlorkalium.}} + \underbrace{NH_4O,\ CO_2}_{\text{Kohlens. Ammoniak.}} + \underbrace{4HO}_{\text{Wasser.}} + \underbrace{N}_{\text{Stickstoff}} + \underbrace{Cr_2O_3.}_{\text{Chromoxyd.}}$$

Krystallisirt wird es erhalten, indem man den Dampf der Chlorchromsäure durch eine stark glühende Porzellanröhre leitet, wobei Chlor und Sauerstoffgas entweichen, während sich die Röhre mit einer Krystallrinde des Oxyds überzieht. Diese Krystalle sind glänzend, dunkelgrün gefärbt, fast schwarz erscheinend, besitzen eine grosse Härte und ritzen das Glas.

Gewerbliche Anwendung. Das reine Chromoxyd (echtes Chromgrün) wird vielfach angewendet. Man benutzt es zum Glasfärben in der Glasmalerei, da es den Glasflüssen eine ausgezeichnet schön grüne Farbe ertheilt. In der Porzellanmalerei bedient man sich desselben sowohl auf als unter der Glasur und wird auch in der Oelmalerei angewendet. Auch ist es eines der besten Mittel zum Poliren und Schleifen der Metalle, namentlich zum Poliren des Stahls.

Chromoxydhydrat. Chromoxydhydrat: $Cr_2O_3$, 3HO. Bläulich graugrünes, in Säuren leicht lösliches Pulver. Man erhält es durch Fällung eines Chromoxydsalzes mittelst kaustischer Alkalien als bläulichgrünen Niederschlag.

Chromgrün. Seit einiger Zeit findet sich im Handel ein Hydrat des Chromoxyds ($Cr_2O_3$, 2HO), das wegen seiner schönen grünen Farbe unter den Namen Chromgrün, Vert virginal oder Pelletier'sches Grün Anwendung findet. Man erhält es durch Glühen eines Gemenges von 1 Thl. 2fach-chromsaurem Kali und 3 Thl. Borsäure, Auswaschen der geglühten Masse mit Wasser und Trocknen bei gelinder Wärme. Bei dem Glühen dieses Gemenges entsteht ein Doppelsalz von borsaurem Chromoxyd und borsaurem Kali, das sich durch Wasser unter Abscheidung des Chromoxydhydrats zersetzt.

Chromoxydhydrat auf verschiedene Weise dargestellt findet sich im Handel auch unter den Namen Mittlergrün, Smaragdgrün, Vert de Guignet und Plessy'sches Grün.

Grüner Zinnober. Die unter dem Namen grüner Zinnober (Chromgrün) im Handel vorkommende grüne Farbe ist kein Chromoxyd, sondern ein Farbengemisch von Blau und Gelb (Berlinerblau und Chromgelb). Man erhält sehr schönen grünen Zinnober, nämlich ein inniges Gemenge von Berlinerblau und Chromgelb durch Vermischen einer Lösunng von Ferrocyankalium (gelbes Blutlaugensalz) und chromsaurem Kali mit einer Lösung von Bleizucker und essigsaurem Eisenoxydul, oder durch Vermischen einer Berlinerblaulösung (Berlinerblau, Oxalsäure und Wasser) mit chromsaurem Kali auf Zusatz einer Bleizuckerlösung oder statt dieser auch Chlorbarium oder salpetersaures Wismuthoxyd.

Gewerbliche Anwendung. Das Chromgrün (Chromoxydhydrat) wie auch der grüne Zinnober dienen als Ersatzmittel des Schweinfurter Grün und finden als Zeugdruckfarbe und in der Tapetendruckerei Anwendung.

### Verbindungen des Chromoxyds mit Säuren.

## Chromoxydsalze.

Chromoxydsalze. Das Chromoxyd bildet mit Säuren die Chromoxydsalze. Einige Salze dieses Oxyds können in zwei verschieden gefärbten Modificationen erhalten werden, nämlich in einer violetten und in einer grünen, und können unter Umständen in die eine oder andere übergeführt werden. Beim Erhitzen der violetten Salze gehen diese in die grüne Modification über und umgekehrt verwandeln sich conc. Lösungen der grünen Salze beim längeren Stehen in Salze der violetten Modification.

Erkannt werden die Chromoxydsalze an folgendem Verhalten: Kali und Natron bewirken in den Lösungen der Chromoxydsalze einen bläulichgrünen Niederschlag (Chromoxydhydrat), der sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels leicht und vollständig zu einer grünen Flüssigkeit löst. Beim Kochen dieser Lösung scheidet sich der Niederschlag wieder ab, so dass die Flüssigkeit nachher farblos erscheint. Ammoniak fällt aus den Salzen der grünen Modification graugrünes, aus den violetten Salzen graublaues Hydrat. In einem Ueberschusse des Füllungsmittels lösen sich diese Hydrate in geringer Menge, wobei die Lösung röthlich wird. Erkennung derselben.

Mit salpetersaurem und etwas kohlensaurem Natron zusammengeschmolzen, erhält man eine gelbe Masse (chromsaures Natron), die sich in Wasser mit gelber Farbe löst.

Die Chromoxydsalze geben beim Schmelzen mit Borax eine gelbgrüne Glasperle, welche beim Erkalten smaragdgrün wird. Das Chromoxyd macht auch in der That den färbenden Bestandtheil des Smaragds aus.

## Chromalaune.

Das schwefelsaure Chromoxyd ($Cr_2O_3$, $3SO_3$) kann in den Alaunen die Stelle der schwefelsauren Thonerde vertreten und bildet alsdann mit den schwefelsauren Verbindungen des Kalis, Natrons und Ammoniaks, die Chromalaune. Diese Alaune besitzen dieselbe Krystallform des gewöhnlichen Alauns, sind tief violettroth gefärbt, enthalten die violette Modification des Chromoxyds und haben nachstehende Zusammensetzung: Chromalaune.

| | |
|---|---|
| Kali-Chromalaun . . . . | $Cr_2O_3, 3SO_3 + KO, SO_3 + 24HO$; |
| Natron-Chromalaun . . . | $Cr_2O_3, 3SO_3 + NaO, SO_3 + 24HO$; |
| Ammoniak-Chromalaun . . | $Cr_2O_3, 3SO_3 + NH_4O, SO_3 + 24HO$. |

### Verbindungen des Chromoxyds mit Basen.

Das Chromoxyd ist eine sehr schwache Base und vereinigt sich auch mit starken Basen. Daher kommt es auch, dass der in den Lösungen der Chromoxydsalze durch Kali oder Natron erzeugte bläulichgrüne Niederschlag (Chromoxydhydrat) sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auflöst. Chromoxyd und Basen.

Eine derartige Verbindung findet sich in der Natur gewöhnlich in derben, fettglänzenden Massen von dunkelgrauer Farbe, zuweilen krystallisirt unter dem Namen Chromeisenstein. Diese Verbindung (Chromoxyd-Eisenoxydul $FeO$, $Cr_2O_3$) bildet das gewöhnliche Material zur Darstellung der Chromverbindungen. Chromeisenstein.

Eine andere Verbindung, das Chromoxyd-Manganoxydul $MnO$, $Cr_2O_3$ findet wegen seiner schönen braunen Farbe im Zeugdruck und in der Thonwaarenfabrikation Anwendung. Chromoxyd-Manganoxydul.

## Chromsäure. $CrO_3$.

Die Chromsäure stellt schön rothe Krystalle dar, ist an der Luft zerfliesslich, und löst sich in Wasser leicht mit orangegelber Farbe. Beim Erhitzen wird sie schwarz, schmilzt und zersetzt sich unter Entwickelung von Sauerstoffgas in Chromoxyd. Durch conc. Schwefelsäure Chromsäure.

wird sie in der Wärme zersetzt, indem Sauerstoffgas entweicht und schwefelsaures Chromoxyd sich bildet. Hierauf beruht die Darstellung des Sauerstoffs aus 2fach-chromsaurem Kali. Organische Substanzen werden von ihr sehr lebhaft oxydirt, wobei die Temperatur so hoch steigen kann, dass z. B. Weingeist oder Aether auf Chromsäurekrystalle getröpfelt sich entzünden.

Zur Darstellung der Chromsäure benutzt man gewöhnlich das käufliche 2fach-chromsaure Kali, indem man eine gesättigte Lösung desselben mit conc. Schwefelsäure versetzt. Beim Erkalten scheidet sich die Chromsäure in Krystallen ab, während das gebildete 2fach-schwefelsaure Kali in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Die Flüssigkeit lässt man auf einem mit Asbest verstopften Trichter abtropfen, trocknet zuletzt die Krystalle auf porösen Thonplatten, von welchen der Rest der Mutterlauge aufgesogen wird und reinigt sie durch Umkrystallisiren von der noch anhängenden Schwefelsäure.

### Verbindungen der Chromsäure mit Basen.

## Chromsaure Salze.

Chromsaure Salze.

Die Chromsäure vereinigt sich mit fast allen Basen und bildet damit die chromsauren Salze. Sie sind alle roth oder gelb, zum Theil sehr schön gefärbt. Mit den Alkalien bildet sie krystallisirte in Wasser lösliche Salze; die übrigen chromsauren Salze sind theils löslich, theils unlöslich, oder wenigstens sehr schwer löslich.

Erkennung derselben.

Erkennen lassen sich die Chromsäure und ihre Salze an ihrer Farbe, und an der grünen Lösung, welche sie beim Erhitzen mit Salzsäure geben ($1^1/_2$ fach-Chlorchrom). Salpetersaures Silberoxyd bewirkt in ihren Lösungen einen dunkelpurpurrothen Niederschlag (chromsaures Silberoxyd); essigsaures Bleioxyd fällt sie gelb (chromsaures Bleioxyd), während einige Tropfen einer Blauholzabkochung in einer kochenden Lösung eines chromsauren Salzes, je nach der Verdünnung eine tief violettblaue oder eine violettrothe Färbung bewirken (Runge's Tinte).

### Verbindungen der Chromsäure mit Kali.

Kali und Chromsäure.

Die Chromsäure bildet mit Kali drei Verbindungen: einfach- zweifach- und dreifach-chromsaures Kali. Sie sind wegen ihrem grossen Verbrauch die wichtigsten Chromverbindungen.

## Einfach-chromsaures Kali. $KO, CrO_3$.

Einfach-chromsaures Kali.

Das einfach-chromsaure Kali (neutrales oder gelbes chromsaures Kali) erscheint in citronengelben Krystallen. Es löst sich leicht in Wasser und ertheilt demselben selbst bei grosser Verdünnung noch eine hellgelbe Färbung.

Man erhält es durch Sättigen einer Lösung von 2fach-chromsaurem Kali mit kohlensaurem Kali und Eindampfen der Flüssigkeit zur Krystallisation.

Gewerbliche Anwendung.

Es wird in der Färberei angewendet und dient ausserdem zur Darstellung anderer chromsaurer Salze.

## Zweifach-chromsaures Kali. $KO, 2CrO_3$.

Zweifach-chromsaures Kali.

Das zweifach-chromsaure Kali (saures oder rothes chromsaures

Kali) bildet ausgezeichnet schön rothe Krystalle, löst sich in 10 Thl. kaltem, leichter in warmem Wasser. Vor der Rothglühhitze schmilzt es ohne Zersetzung, in höherer Temperatur zerfällt es unter Entwickelung von Sauerstoffgas in neutrales Salz und in Chromoxyd.

Die Darstellung des rothen chromsauren Kalis geschieht im Grossen aus dem in der Natur vorkommenden Chromeisenstein. Man befreit denselben von sandigen oder thonigen Beimengungen durch Waschen und Schlämmen, erhitzt ihn feingepulvert mit kohlensaurem Kali im Flammenofen unter reichlichem Zutritt von Luft und setzt zur Beschleunigung des Prozesses zuweilen auch Salpeter zu. Das Chromoxyd oxydirt sich hierbei zu Chromsäure, die mit dem Kali, vermengt mit kieselsaurem Kali und Thonerde-Kali, sich zu chromsaurem Kali vereinigt. Die geröstete Masse wird mit Wasser behandelt, welches das chromsaure Kali, das kieselsaure Kali und das Thonerde-Kali aufnimmt. Durch Ansäuern der Lauge mit Holzessig wird die Abscheidung der Kieselsäure und Thonerde bewirkt und das einfach-chromsaure Kali in das rothe Salz umgewandelt. Letzteres wird durch Krystallisiren abgeschieden und durch Umkrystallisiren gereinigt.

In neuerer Zeit bedient man sich zur Darstellung des 2fach-chromsauren Kalis aus Chromeisenstein des Kalks, indem man ein inniges Gemenge von Chromeisenstein und Kreide in Flammenöfen erhitzt, wobei chromsaurer Kalk entsteht. Die geröstete Masse wird fein gepulvert mit Schwefelsäure angesäuert, wobei ein lösliches zweifach-chromsaures Kalksalz sich bildet. Wird die Lösung mit kohlensaurem Kali versetzt, so fällt kohlensaurer Kalk nieder, während in der Flüssigkeit 2fach-chromsaures Kali gelöst, beim Eindampfen auskrystallisirt.

Das rothe chromsaure Kali findet eine sehr ausgedehnte Anwendung; es dient zur Erzeugung gelber Malerfarben und zur Darstellung gelber und grüner Farben in der Färberei, Zeugdruckerei und Papierfabrikation. In der Färberei und Zeugdruckerei bedient man sich desselben als Reservage, als Entfärbungsmittel, zur Erhöhung des Farbentons gelber und rother Farbstoffe.

In der Chemie benutzt man es zur Darstellung anderer Chromverbindungen, als Erkennungsmittel für Blei- und Quecksilbersalze, zur Scheidung des Baryts vom Strontian, zur Darstellung von Sauerstoffgas und zur Verbrennung organischer Körper in der Elementar analyse.

3fach-chromsaures Kali.

Dreifach-chromsaures Kali: KO, $3CrO_3$. Tiefrothe, perlglänzende Krystalle. Man erhält diese Verbindung beim Verdampfen einer Lösung von 2fach-chromsaurem Kali unter Zusatz von Salpetersäure.

Chromsaures Natron.

Einfach-chromsaures Natron: NaO, $CrO_3$. Gelbe, durchsichtige, leichtlösliche, an der Luft zerfliessliche Krystalle.

Zweifach-chromsaures Natron: NaO, $2CrO_3$. Hyacinthrothe, sehr leicht lösliche Krystalle.

Beide Salze erhält man entweder durch Sättigen der Chromsäure mit kohlensaurem Natron, oder wie die chromsauren Kalisalze aus dem Chromeisenstein mit kohlensaurem und salpetersaurem Natron.

Chromsaures Ammoniak.

Chromsaures Ammoniumoxyd. Es gibt ein neutrales ($NH_4O$, $CrO_3$) und ein saures Salz ($NH_4O$, $2CrO_3$). Ersteres bildet gelbe, letzteres orangerothe Krystalle. Beide erhält man durch Behandeln von Chromsäure mit Ammoniak. Beim Glühen hinterlassen sie grünes Chromoxyd.

## Chromsaurer Baryt. $BaO, CrO_3$.

Chromsaurer Baryt.

Der chromsaure Baryt kommt als ein hellgelbes Pulver unter den Namen gelber Ultramarin, Barytgelb, Permanentgelb, Steinbühler Gelb im Handel vor. Man erhält ihn durch Fällung von chromsaurem Kali mit einem löslichen Barytsalz.

Gewerbliche Anwendung.

Ausser seiner Verwendung als Malerfarbe, findet der chromsaure Baryt Anwendung als schwefelgelbe Porzellanfarbe auf der Glasur und zur Darstellung einer sehr schön grünen Farbe unter der Glasur bei höherer Temperatur. (Bildung von Chromoxyd).

### Verbindungen des Chroms mit Chlor.

Chrom und Chlor.

Chrom und Chlor bilden zwei Verbindungen: Einfach-Chlorchrom (Chromchlorür) CrCl und anderthalbfach-Chlorchrom (Chromchlorid) $Cr_2Cl_3$. Ersteres bildet eine weisse Masse, löst sich in Wasser zu einer blauen Flüssigkeit die an der Luft schnell Sauerstoff aufnimmt; letzteres erscheint in prächtig pfirsichblüthrothen krystallinischen Blättern, ist in kaltem Wasser auslöslich, in kochenden aber löslich mit grüner Farbe.

Chlorchromsäure.

Chlorchromsäure: $CrO_2Cl$. Schmilzt man 10 Thl. Kochsalz mit 17 Thl. 2fach-chromsaurem Kali und erwärmt man die geschmolzene Masse in einer Retorte mit conc. Schwefelsäure, so verdichtet sich in der mit Eis abgekühlten Vorlage eine blutrothe Flüssigkeit, die Chlorchromsäure, welche wir bereits bei der Darstellung des krystallisirten Chromoxyds erwähnt haben.

Chlorchromsaures Kali.

Mit Basen bildet die Chlorchromsäure, Salze. So erhält man chlorchromsaures Kali $KO, (CrO_3 + CrO_2Cl)$ in gelbgefärbten, schönen Krystallen beim Kochen einer Lösung von 2fach-chromsaurem Kali mit Chlorwasserstoffsäure.

## Kobalt. Co.

Vorkommen.

Das Kobalt findet sich in der Natur meist verbunden mit Arsen und Schwefel, auch mit Sauerstoff, in den Kobalterzen; gediegen kommt es in sehr geringer Menge in dem Meteoreisen vor.

Eigenschaften.

Das Kobalt ist stahlgrau, politurfähig, sehr dehnbar, magnetisch und fester als Eisen. Sein spec. Gewicht beträgt 8,5. An feuchter Luft verändert es sich äusserst langsam und überzieht sich erst nach längerer Zeit mit einem braunschwarzen Rost, an trockener Luft bleibt es unverändert. An der Luft erhitzt, verwandelt es sich in Oxyd, schmilzt im Gebläseofen und wird von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure unter Entwickelung von Wasserstoffgas aufgelöst.

Darstellung.

Im reinen Zustande lässt sich das Kobalt darstellen, wenn man oxalsaures Kobaltoxydul in einer am einen Ende verschlossenen Porzellanröhre, die man in einen hessischen Tiegel zwischen Thon einsetzt, bei einer sehr hohen Temperatur erhitzt, wobei sich das oxalsaure Kobaltoxydul in entweichende Kohlensäure und in zurückbleibendes Kobaltmetall zersetzt. Als eine kohlenstoffhaltige Metallmasse wird es erhalten, wenn man Kobaltoxyd mit Kohle in sehr hoher Temperatur reducirt. Ein solches Kobalt ist grau, ähnlich dem Gusseisen, wenig dehnbar und zerspringt unter dem Hammer. Durch Reduction seiner Oxyde mit Wasserstoffgas erhält man das metallische Kobalt als ein schwarzes Pulver, das sich an der Luft entzündet, ähnlich wie das auf gleiche Weise dargestellte metallische reine Eisen.

Das metallische Kobalt findet in den Gewerben als solches keine Anwendung.

### Verbindungen des Kobalts mit Sauerstoff.

Die wichtigsten Verbindungen des Kobalts mit Sauerstoff sind das Kobaltoxydul, CoO und das Kobaltoxyd, $Co_2O_3$. Ausser diesen bildet es noch eine Säure, die Kobaltsäure, $Co_3O_5$, welche aber nur in Verbindung mit Basen und wenig bekannt ist. Kobalt und Sauerstoff.

## Kobaltoxydul. CoO.

Grünliches oder aschgraues Pulver. Man erhält es durch Glühen von kohlensaurem Kobaltoxydul bei abgehaltener Luft; bei Luftzutritt verwandelt es sich in Kobaltoxyduloxyd. Kobaltoxydul.

Mit Wasser bildet das Kobaltoxydul ein rosenrothes Hydrat. Versetzt man eine Lösung eines Kobaltoxydulsalzes mit Kalilauge, so entsteht ein lavendelblauer Niederschlag, eine basische Verbindung von Kobaltoxydul mit der vorhandenen Säure, welcher beim Kochen in Kobaltoxydulhydrat CoO, HO übergeht. Durch Glühen bei abgehaltener Luft verliert das Hydrat sein Wasser und hinterlässt reines Oxydul; es wird daher auch zur Darstellung des Letzteren benutzt. Kobaltoxydulhydrat.

Das Kobaltoxydul findet zur Erzeugung einer blauen Farbe in den Töpfereien, in der Glas- und Porzellanmalerei Anwendung. Gewerbliche Anwendung.

### Verbindungen des Kobaltoxyduls mit Säuren.

## Kobaltoxydulsalze.

Mit den Säuren vereinigt sich das Kobaltoxydul zu Salzen. Die wasserhaltigen Kobaltoxydulsalze sind johannisbeerroth oder pfirsichblüthroth, die wasserfreien meist blau gefärbt; ihre Lösungen sind hellroth, selbst bei bedeutender Verdünnung noch erkennbar. Kobaltoxydulsalze.

Erkannt werden die Kobaltoxydulsalze an folgendem Verhalten: Kali oder Natron bewirken in den Lösungen der Kobaltoxydulsalze blaue Niederschläge (basische Kobaltsalze), welche an der Luft durch Sauerstoffaufnahme grün, durch Kochen blassroth werden. Durch Schwefelammonium werden sie schwarz gefällt (Schwefelkobalt). Erkennung derselben.

Mit Borax vor dem Löthrohr geben die Kobaltoxydulsalze schön blaue, bei Kerzenlicht violett gefärbte Glasperlen.

Schwefelsaures Kobaltoxydul: CoO, $SO_3 + 7HO$. Rothe Krystalle. Man stellt es dar durch Auflösen von Kobaltoxydul in Schwefelsäure und lässt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdampfen. Schwefelsaures Kobaltoxydul.

Salpetersaures Kobaltoxydul: CoO, $NO_5 + 6HO$. Karmoisinrothe, zerfliessliche Krystalle. Durch Auflösen von Kobaltmetall oder seiner Oxyde in Salpetersäure zu erhalten. Man benutzt es zur Darstellung anderer Kobaltpräparate und bei Löthrohrversuchen zur Erkennung der Bittererde, der Thonerde und des Zinkoxyds. Salpetersaures Kobaltoxydul.

Phosphorsaures Kobaltoxydul: 3CoO, $PO_5$. Pfirsichblüthrothes Pulver. Man erhält es durch Zusatz einer Lösung von phosphorsaurem Natron zu einer salpetersauren Kobaltoxydullösung. Es dient zur Darstellung des Kobaltultramarins. Phosphorsaures Kobaltoxydul.

Arsensaures Kobaltoxydul.

Arsensaures Kobaltoxydul, $3CoO,AsO_5 + 8HO$: findet sich in der Natur unter dem Namen Kobaltblüthe als ein karmoisinrothes, krystallisirtes Mineral oder als erdiger Ueberzug.

Kohlensaures Kobaltoxydul.

Kohlensaures Kobaltoxydul: $2(CoO,CO_2) + 3(CoO,HO) + HO$. Diese Verbindung wird gefällt mittelst kohlensaurem Natron aus den Lösungen eines Kobaltoxydulsalzes als ein pfirsichblüthrother Niederschlag. Eine andere Verbindung $(CoO,CO_2 + 3(CoO,HO) + HO)$ ist lavendelblau.

Kobaltultramarin.

Kobaltultramarin. Das Kobaltultramarin, Leithner Blau oder Thénard's Blau ist eine aus Thonerde und Kobaltoxydul (thonsaurem Kobaltoxydul) bestehende ausgezeichnet schön blaue, luft- und feuerbeständige Farbe. Sie gleicht bei Tageslicht dem Ultramarin, erscheint aber bei Kerzenlicht schmutzig violett. Man erhält das Kobaltultramarin, indem man reine Thonerde mit salpetersaurem Kobaltoxydul befeuchtet und das Gemenge glüht oder indem man gallertartiges Thonerdehydrat mit phosphorsaurem oder arsensaurem Kobaltoxydul mengt und glüht.

Gewerbl. Anwendung.

Anwendung findet das Kobaltultramarin in der Wasser-, Oel- und Porzellanmalerei.

Kobaltgelb.

Kobaltgelb. Das Kobaltgelb (salpetrigsaures Kobaltoxydul-Kali) ist eine sehr schöne, äusserst beständige gelbe Farbe. Man stellt sie dar, indem man Dämpfe von Untersalpetersäure in eine mit etwas Kali versetzte Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul leitet.

Gewerbliche Anwendung.

Das Kobaltgelb wird in der Oel- und Aquarellmalerei benutzt.

## Kobaltoxyd. $Co_2O_3$.

Kobaltoxyd.

Im wasserfreien Zustande bildet das Kobaltoxyd ein schwarzes Pulver. Man erhält es durch gelindes Glühen von salpetersaurem Kobaltoxydul. Das Hydrat, $Co_2O_3,3HO$ ist von braunschwarzer Farbe.

Es wird in der Porzellanmalerei angewendet.

## Verbindung des Kobalts mit Chlor.

Chlorkobalt.

Chlorkobalt: $CoCl$ (Kobaltchlorür). Blaue, lockere Masse, die sich in Wasser mit rosenrother Farbe auflöst. Bei vorsichtigem Verdampfen seiner Lösung bildet es rosenrothe wasserhaltige Krystalle $CoCl,6HO$, welche beim Erwärmen blau werden, beim Erkalten aber wieder ihre ursprüngliche Farbe annehmen. Man erhält das Chlorkobalt durch Auflösen von Kobaltoxydul oder von kohlensaurem Kobaltoxydul in Chlorwasserstoffsäure.

Sympathetische Tinte.

Schreibt man mit einer Auflösung von Chlorkobalt auf Papier, so ist die Schrift wegen der äusserst blassrothen Farbe unsichtbar; erwärmt man aber das Papier, so wird das Chlorkobalt in die blaue Verbindung übergeführt, wodurch die Schriftzüge blau gefärbt erscheinen. Beim Erkalten verschwinden die Schriftzüge wieder, indem das blaue wasserfreie Chlorür aus der Luft Wasser anzieht und sich in die rothe Verbindung verwandelt. Wegen diesem Verhalten benutzt man eine verdünnte Auflösung von Chlorkobalt als sympathetische Tinte.

## Verbindungen des Kobalts mit Arsen und Schwefel.

Speiskobalt.

Speiskobalt, $CoAs$. Der Speiskobalt, eine Verbindung von Ar-

sen mit Kobalt findet sich in der Natur in zinnweissen, metallglänzenden Krystallen.

Kobaltkies, $Co_3S_4$. Der Kobaltkies, gewöhnlich Nickel und Eisen enthaltend, eine Verbindung von Kobalt mit Schwefel findet sich in der Natur in röthlich silberweissen, metallglänzenden Krystallen. Kobaltkies.

Kobaltglanz, $CoAs + CoS_2$. Das Kobalt findet sich gleichzeitig mit Schwefel und Arsen verbunden natürlich als Kobaltglanz oder Glanzkobalt in röthlich silberweissen, metallglänzenden Krystallen. Kobaltglanz.

Unter den Kobalterzen sind es besonders der Kobaltglanz und der Speiskobalt, aus denen die Kobaltverbindungen dargestellt werden. Die Kobalterze enthalten meistens Nickel, Eisen, Kupfer und nicht selten Zinn, Antimon, Blei, Zink, Wismuth als Arsen- und Schwefelverbindungen beigemengt. Um die Kobalterze von diesen Beimengungen zu befreien, werden sie zuerst einer Röstung unterworfen, wobei die entstandene arsenige Säure in Giftthürmen sich verdichtet, während die geröstete Masse die Metalle im oxydirten Zustande, zum Theil als arsensaure und schwefelsaure Salze enthält. Das Röstprodukt wird mit concentrirter Schwefelsäure zu einem Brei angerührt und calcinirt, wobei einige schwefelsaure Salze sich zerlegen, während das schwefelsaure Kobaltoxydul unverändert bleibt. Die Masse wird hierauf mit Wasser behandelt, welches einen grossen Theil von Eisenoxyd zurücklässt, durch die vorhandene freie Schwefelsäure aber arsensaure Salze aufnimmt. Die Beseitigung der Arsensäure geschieht entweder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Schwefelarsen oder durch Fällung des arsensauren Eisenoxyds mittelst kohlensaurem Natron, indem man durch dieses einen Theil der freien Säure abstumpft. Nachdem der auf die eine oder andere Weise entstandee Niederschlag abfiltrirt ist, werden durch weiteren Zusatz von kohlensaurem Natron Kobalt und Nickel als kohlensaure Salze gefällt. Durch Auflösen des Niederschlags in Salzsäure und Versetzen der Lösung mit Chlorkalk werden die Metalle getrennt; Kobaltoxydhydrat wird gefällt, Nickeloxydul bleibt in Lösung. Das durch Filtriren gesammelte Hydrat des Kobaltoxyds wird hierauf geglüht und als Kobaltoxyduloxyd in Handel gebracht, während das in Lösung gebliebene Nickeloxydul durch Kalk ausgefällt, zur Darstellung des Nickels verwendet wird.

## Smalte.

Das Kobaltoxydul verbindet sich mit schmelzbaren kieselsauren Salzen zu blau gefärbten Gläsern. Ein durch Kobaltoxydul gefärbtes und fein gepulvertes Glas, eine Verbindung von kieselsaurem Kobaltoxydul mit kieselsaurem Kali kommt als blaue Farbe unter dem Namen Smalte in den Handel. Smalte.

Die fabrikmässige Darstellung der Smalte wurde in neuer Zeit durch die Erzeugung des künstlichen Ultramarins wesentlich vermindert und zerfällt in drei Hauptoperationen, nämlich in die Darstellung des Kobaltoxyduls, die Bereitung des Glases und das Mahlen des Glases.

Das Kobaltoxydul kommt nicht in reinem Zustande in den Glassatz, sondern wird als geröstetes Erz, indem man die Kobalterze (Speis- oder Glanzkobalt) in Flammenöfen vorsichtig röstet, einem Gemenge von geschlämmtem Quarz (Kieselsäure) und kohlensaurem Kali in möglichst reinem Zustande, zugesetzt und je nach dem beabsichtigten Farbenton noch etwas arsenige Säure, die man bei der Röstung als Nebenprodukt erhält, in erfahrungsmässig fest gestelltem Verhältnisse bei-

gefügt. Die Intensität der Farbe ist abhängig von der Menge des Kobaltoxyduls und wechselt vom blassen bis zum intensivsten Dunkelblau. Eisen, Nickel, Kalk und dergleichen verändern die Farbe der Smalte nachtheilig.

Fig. 96.



Das Schmelzen des Gemenges wird in Oefen (Blaufarbeöfen), Fig. 96, ausgeführt. Das Fundament g des Ofens, der Aschenfall a a und die aus feuerfesten Steinen gebauten Roste r r sind unter dem Erdboden e e. Die Flamme zieht durch die Oeffnung f zwischen die auf der Ofenbank b b stehenden aus Thon und Cäment verfertigten Häfen h h h und entweicht durch die Offnungen o o o in den Schornstein. Die aus feuerfesten Steinen gebaute, auf einer Mauer m m ruhende Kuppel w ist von einem eisernen Ringe y umgeben. Bei m x sind verschliessbare Oeffnungen angebracht, die zur Aufnahme der Tiegel dienen. Die Treppen t t t führen zu den in der Mauer n befindlichen Schürlöchern s s und dem Aschenfall. Sobald die Masse geschmolzen, wird sie mittelst Kellen ausgeschöpft und in kaltes Wasser geworfen, wodurch sie mürbe wird und das Pulvern erleichtert. Da bei dem Rösten der Kobalterze das Rösten nicht solange fortgesetzt wird, bis auch das die Erze begleitende Nickel oxydirt ist, so schmilzt dieses Metall mit den noch vorhandenen Metallen und sammelt sich auf dem Boden der Schmelzhäfen als sog. Kobalt- oder Nickelspeise an. Die Kobaltspeise, eine Verbindung von Nickel, Arsen, Schwefel und Kupfer ist wie wir später sehen werden, ein werthvolles Material zur Gewinnung von Nickel.

Das Smalteglas wird nun zwischen Walzen zerquetscht oder auf Pochwerken gepocht, dann mit Wasser auf Mühlen zwischen Steinen fein gemahlen und mit Wasser angerührt in grosse hölzerne Waschfässer gebracht, in welchen sich die einzelnen Sorten nach dem Grade ihrer Feinheit ablagern. Durch wiederholtes Schlämmen und durch Mischen verschiedener Smaltesorten werden die mannigfaltigsten Farbentöne der Smalte gewonnen.

Gewerbliche Anwendung. Die Smalte benutzt man zum Bläuen des Papiers und der Leinwand; wegen ihrer Wohlfeilheit und Unveränderlichkeit als Anstrichfarbe für Holz und Mauerwerk, in der Freskomalerei, Porzellanmalerei und Töpferei, seltener zum Färben von Gläser, wozu vorzugsweise das im Handel vorkommende Kobaltoxyduloxyd (s. oben) verwendet wird. In neuer Zeit ist die Smalte in ihrer Anwendung zum Bläuen durch das künstliche Ultramarin fast ganz verdrängt worden.

Zaffer. Zaffer. Die auf den Blaufarbewerken gerösteten Kobalterze, denen man häufig Quarzpulver zusetzt und so gemischt in den Handel bringt, führen die Namen Zaffer, Safflor, Kobaltsafflor. Man verwendet die Safflore in den Glas-, Porzellan- und Fayencefabriken, in den Töpfereien und zur Darstellung von Kobaltfarben.

## Nickel. Ni.

Vorkommen. Das Nickel gehört zu den selteneren Metallen und ist ein gewöhnlicher Begleiter des Kobalts. Gediegen findet es sich in mehreren

Meteoreisen; ferner als Schwefelmetall, sowie mit Schwefel und Arsen verbunden.

Das Nickel ist ein weisses, strengflüssiges, sehr dehnbares Metall. Es lässt sich zu Platten schlagen und zu sehr feinem Draht ausziehen, ist leicht polirbar, besitzt einen starken Metallglanz, ein spec. Gewicht von 8,8 und ist magnetisch. An der Luft verändert es sich nicht, verwandelt sich beim Erhitzen an der Luft in Oxyd und löst sich in Salzsäure, wie in verdünnter Schwefelsäure unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf. Eigenschaften.

Die Darstellung des Nickels geschieht auf dieselbe Weise wie das Kobalt. Im Grossen gewinnt man das Nickel aus den Schwefel und Arsen enthaltenden Nickelerzen, in welchen es immer von Kobalt, Eisen und Kupfer begleitet ist. Das Arsen und der Schwefel werden aus den Nickelerzen durch Rösten theilweise entfernt, der Rückstand mit Salzsäure behandelt und die Metalle auf die bei den Kobalterzen angeführte Weise getrennt. Das hierdurch erhaltene Nickeloxydul wird durch Glühen mit Kohle reducirt, wobei das Nickel als eine poröse, graue Masse zurückbleibt, die unter dem Namen Nickelschwamm in den Handel kommt. Käufliches Nickel ist selten rein. Es enthält als Beimengungen wechselnde Mengen von Arsen, Antimon, Kupfer, Eisen, Kobalt, Schwefel und Kieselsäure. Darstellung.

Das Nickel wird vorzugsweise zur Darstellung des Neusilbers oder Argentans (s. Kupfer) und anderer silberähnlicher Legirungen benutzt. Auch dient es zur Bereitung von Meteorstahl. Gewerbliche Anwendung.

## Verbindungen des Nickels mit Sauerstoff.

Das Nickel bildet mit Sauerstoff zwei Oxyde, das Nickeloxydul NiO und das Nickeloxyd $Ni_2O_3$. Nickel und Sauerstoff.

N i c k e l o x y d u l: NiO. Im wasserfreien Zustande grünlich graues Pulver, in Verbindung mit Wasser als Hydrat (NiO,HO) von apfelgrüner Farbe. Ersteres erhält man durch Glühen des Hydrats bei abgehaltener Luft oder durch Glühen des kohlensauren oder salpetersauren Nickeloxydul; letztere durch Fällung eines aufgelösten Nickeloxydulsalzes mit Kali- oder Natronlauge. Nickeloxydul.

## Verbindungen des Nickeloxyduls mit Säuren.

## Nickeloxydulsalze.

Das Nickeloxydul bildet mit Säuren die Nickeloxydulsalze. Diese sind im wasserhaltigen Zustande grün, im wasserfreien meist gelb gefärbt. Ihre Lösungen sind hellgrün. Nickeloxydulsalze.

Erkannt werden die Nickeloxydulsalze dadurch, dass ihre Auflösungen mit Kali oder Natron apfelgrüne Niederschläge (Nickeloxydulhydrat) liefern und durch kohlensaures Kali oder Natron grasgrün (basisch - kohlensaures Nickeloxydul) gefällt werden. Schwefelammonium fällt schwarzes Schwefelnickel. Erkennung derselben.

Borax bildet mit Nickeloxydulverbindungen vor dem Löthrohr in der äusseren Flamme klare Gläser. Das Boraxglas erscheint heiss violett, erkaltet rothbraun. In der inneren Flamme wird es von reducirtem Nickel grau und trübe.

Schwefels. Nickeloxydul.

Schwefelsaures Nickeloxydul: $NiO,SO_3$. Smaragdgrüne Krystalle, die je nach der Temperatur, bei welcher das Salz aus seiner Lösung krystallisirt, 6 oder 7 Aeq. Krystallwasser enthalten.

Salpeters. Nickeloxydul.

Salpetersaures Nickeloxydul: $NiO,NO_5 + 6HO$. Grüne, zerfliessliche Krystalle.

Kohlensaures Nickeloxydul.

Basisch-kohlensaures Nickeloxydul: $NiO,CO_2 + NiO,HO$. Grasgrünes Pulver. Man verwendet es in der Glas- und Porzellanfabrikation.

Nickeloxyd.

Nickeloxyd: $Ni_2O_3$. Schwarzes Pulver. Man erhält es durch Erhitzen des salpetersauren oder kohlensauren Nickeloxyduls.

### Verbindung des Nickels mit Chlor.

Chlornickel.

Chlornickel: NiCl. Im wasserfreien Zustande durch Glühen von Nickel in Chlorgas bildet es glänzende, goldgelbe Krystallschuppen, durch Abdampfen der Lösung von Nickel in Salzsäure, eine dunkelgelbe Masse. Es löst sich in Wasser und scheidet sich beim Abdampfen in grünen, wasserhaltigen Krystallen (NiCl,9HO) ab. Die stark verdünnte Lösung benutzt man als sympathetische Tinte, indem die unsichtbaren Schriftzüge beim Erhitzen gelb erscheinen und nach einiger Zeit durch Wasseranziehung wieder verschwinden.

### Verbindungen des Nickels mit Arsen und Schwefel.

Schwefelnickel.

Schwefelnickel: NiS, findet sich in der Natur unter dem Namen Haarkies in haar- und nadelförmigen Krystallen von gelber Farbe. Künstlich dargestellt bildet es ein schwarzes Pulver.

Arsennickel.

Arsennickel: $Ni_2As$. Der Arsen- oder Kupfernickel ist ein in kupferrothen Krystallen vorkommendes Mineral.

Nickelglanz.

Nickelglanz: $NiAs + NiS_2$. Der Nickelglanz, eine Verbindung von Arsennickel mit 2fach-Schwefelnickel kommt in der Natur in weissen bis bleigrauen Krystallen vor.

Der Kupfernickel und der Nickelglanz, sowie die bei der Fabrikation der Smalte aus nickelhaltigen Kobalterzen gewonnene Kobalt- oder Nickelspeise benutzt man als Materialien zur Darstellung des Nickels im Grossen.

### Legirung von Nickel mit Eisen.

Legirung des Nickels mit Eisen.

Durch Zusammenschmelzen von Eisen und Nickel wird eine Legirung von gelblicher Farbe erhalten, welche weniger schmiedbar ist als Eisen, aber auch weniger rostet.

## Zink. Zn.

Vorkommen.

Das Zink gehört zu den häufiger vorkommenden Metallen. Es findet sich in der Natur als Oxyd, kohlensaures Zinkoxyd, schwefelsaures und kieselsaures Salz, und gebunden an Schwefel, als Schwefelmetall. Gediegen kommt es in einem Basalt in Australien vor.

Eigenschaften.

Reines Zink ist bläulichweiss, stark metallglänzend und hat je nachdem es geschmolzen oder ausgewalzt ist, ein spec. Gewicht von 7,00 bis 7,20. Es ist wenig biegsam, brüchig und zeigt auf dem Bruch ein strahlig blättriges Gefüge. Das Zink kann zu feinen Platten ausgewalzt werden und ist um so dehnbarer je reiner es ist, da die An-

wesenheit geringer Mengen fremder Körper die Dehnbarkeit desselben bedeutend beeinträchtigen. Zwischen 100° bis 150° C. (= 80°–120° R.) ist seine Dehnbarkeit am grössten, wird bei 200° C. (= 160° R.) so spröde, dass es sich in einem Mörser pulvern lässt, schmilzt bei 412° C. (= 329,6° R.) und verflüchtigt sich in der Weissglühhitze. An der Luft wird es oxydirt und überzieht sich auf seiner Oberfläche mit einer Haut. Bei Luftzutritt erhitzt. entzündet es sich bei etwa 500° C. (= 400° R.) und verbrennt mit weisser, stark leuchtender Flamme. Das Zink löst sich in verdünnten Säuren, wie auch in kochender Kali- oder Natronlauge unter Entwickelung von Wasserstoffgas und eignet sich deshalb weder zu Kochgeschirren, noch für Gefässe, in denen Nahrungsmittel aufbewahrt werden.

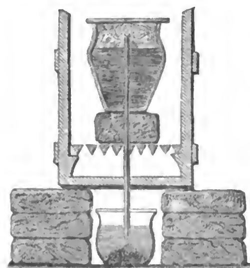
Verunreinigungen.

Das käufliche Zink ist nicht rein, sondern immer verunreinigt durch Kohle, Schwefel und Arsen; ferner enthält es häufig Zinn, Blei, Eisen, Antimon, Kupfer und andere Metalle.

Destillation des Zinks.

Um das Zink von seinen Verunreinigungen zu befreien, benutzt man seine Eigenschaft in hoher Temperatur zu schmelzen und zu sieden; es verwandelt sich hierbei in Dampf und destillirt. Die Destillation des Zinks wird am besten auf folgende Weise vorgenommen. Das zu destillirende Zink wird in einen Tiegel, Fig. 97, gebracht, durch dessen Boden und steinerner Unterlage eine Thonröhre geht, die oben bis an das Ende reicht und unten aus dem Ofen herausragt. Der Tiegel wird durch einen Deckel verschlossen, gut verkittet und im Ofen erhitzt, bis das Zink sich in Dampf verwandelt. Der Dampf findet seinen Ausweg durch die Röhre, verdichtet sich und fliesst als geschmolzenes Metall in ein mit Wasser gefülltes Gefäss. Durch Destillation wird jedoch das Zink noch nicht vollkommen frei von allen Verunreinigungen, weil immer ein Theil der fremden Metalle von den Zinkdämpfen mit übergerissen wird.

Fig. 97.



Vollkommen reines Zink erhält man durch Reduction des Zinkoxyds mittelst Kohle in dem so eben beschriebenen Apparat. Hierbei entzieht die Kohle dem Oxyd den Sauerstoff und entweicht als Kohlenoxydgas, während das Zink sich bei dieser hohen Temperatur in Dampf verwandelt und destillirt.

Gewerbliche Anwendung.

Das Zink findet Anwendung als Blech zum Dachdecken, zu Gefässen, Badewannen und Wasserbehältern, zu Rinnen und Röhren, zur Druckerei, zu Platten und Cylindern für galvanische Apparate, zur Darstellung des Wasserstoffgases und zum Trennen des Silbers vom Blei. Man bedient sich des Zinks ferner zur Darstellung der Zinklegirungen, zur Bereitung verschiedener Zinkpräparate, zur Anfertigung von Schuhnägel statt der hölzernen Stifte, zum Ueberziehen des Eisens (galvanisirtes Eisen), namentlich der Telegraphendrähte als Schutzmittel vor zu schneller Oxydation, besonders aber zur Fertigung von Gusswaaren (Zinkguss), welche verschiedenartig broncirt werden.

## Verbindung des Zinks mit Sauerstoff.

Zink und Sauerstoff.

Mit Sauerstoff bildet das Zink nur ein Oxyd, das Zinkoxyd.

## Zinkoxyd. ZnO.

Zinkoxyd.

Das Zinkoxyd findet sich in der Natur, gewöhnlich gemengt mit Manganoxyd, als Rothzinkerz und bildet sich beim Verbrennen des Zinks an der Luft überhaupt da, wo oxydirende Körper auf das Metall einwirken.

Weisses, lockeres, in Wasser unlösliches Pulver. Beim Erhitzen wird es gelb, nimmt aber beim Erkalten wieder seine weisse Farbe an. In Säuren löst es sich leicht und bildet damit die Zinkoxydsalze, aus deren Auflösungen durch Kalilauge das Zinkoxyd in Verbindung mit Wasser als Zinkoxydhydrat, ZnO,HO gefällt wird.

Man erhält das Zinkoxyd durch Erhitzen des Metalls in einem offenen Tiegel, wobei es sich entzündet und mit leuchtender Flamme zu Oxyd verbrennt, das sich als lockere weisse Masse (Zinkblumen) über dem geschmolzenen Metall ablagert. Das so erhaltene Zinkoxyd muss von anhängendem Metall durch Schlämmen gereinigt werden.

Auch durch Erhitzen von Zinkoxydhydrat, salpetersaurem oder kohlensaurem Zinkoxyd, welche beim Glühen reines Zinkoxyd hinterlassen, wird Zinkoxyd erhalten.

Zinkweiss.

Das Zinkoxyd wird wegen seiner Anwendung als Anstrichfarbe im Grossen dargestellt und führt im Handel den Namen Zinkweiss. Die fabrikmässige Darstellung des Zinkweisses geschieht auf die Weise, dass man Zink über den Schmelzpunkt erhitzt und den hiedurch erzeugten Zinkdämpfen gewöhnliche oder erhitzte Luft zuführt. Das gebildete lockere Zinkoxyd wird vom Luftstrom fortgerissen und in eigene Kammern geführt, in denen es sich absetzt. Zu diesem Zweck wird Zink

Fig. 98.

Fig. 99.

in Retorten a (Fig. 98 und 99) aus Glashäfenmasse, deren mehrere in einem Flammenofen liegen, durch die auf dem Roste c erzeugte Flamme, welche durch die Kanäle e, f und g in die Esse h gelangt, zum Weissglühen erhitzt. Die Zinkdämpfe treten aus den Retortenmündungen b in ein eisernes Rohr, kommen hier mit bei p eintretender und durch Röhren q erhitzter Luft zusammen, und verbrennen. Das gebildete Zinkoxyd wird durch die Röhre K K′ in eine Reihe von Kammern L geführt, auf deren trichterförmigem Boden sich das Zinkweiss absetzt und durch Oeffnen des Schiebers o in untergesetzte Fässer abgelassen werden kann.

In einigen Fabriken wird das Zinkweiss auch unmittelbar aus Zinkerzen dargestellt. Als Nebenprodukt erhält man es bei der Darstellung des Sauerstoffs aus schwefelsaurem Zinkoxyd.

Gewerbliche Anwendung.

Das reine Zinkoxyd wird in der Porzellanmalerei angewendet. Das im Handel vorkommende Zinkweiss wird durch Vermischen mit trocknenden Oelen als weisse Anstreichfarbe benutzt, welche die aus Bleiweiss bereitete Farbe vollkommen zu ersetzen im Stande ist. Die Zinkweissfarbe hat vor der aus Bleiweiss bereiteten den Vorzug, dass sie durch schwefelwasserstoffhaltige Ausdünstungen, nicht geschwärzt wird; dass die Verarbeitung des Zinkweisses für die Gesundheit der Arbeiter keine so schädlichen Einflüsse ausübt wie das Bleiweiss; dass man wegen seiner feinen pulverigen Beschaffenheit des lästigen Reibens enthoben ist; dass die Zinkweissfarbe, wegen ihrer Härte, die sie erhält, eine sehr schöne Polirung zulässt und besonders bei Lackirarbeiten einen grossen Vorzug verdient. Durch Zusatz verschiedener Metallfarben, kann man dem Zinkweiss jede beliebige Färbung ertheilen. Auch dient es zur Darstellung von Siccatif, welches mit Zinkweiss versetzt, als leicht trocknende Farbe in der Malerei und Tüncherei Anwendung findet.

### Verbindungen des Zinkoxyds mit Säuren.

## Zinkoxydsalze.

Zinkoxydsalze.

Das Zinkoxyd bildet mit den Säuren die Zinkoxydsalze. Diese sind farblos, wenn die Säure ungefärbt ist, besitzen einen metallischen Geschmack, wirken brechenerregend und in grösserer Menge giftig. Sie lösen sich theils in Wasser, theils in Säuren.

Erkennung derselben.

Erkannt werden die Zinkoxydsalze dadurch, dass aus ihren Auflösungen durch Kali, Natron und Ammoniak weisses im Ueberschuss des Fällungsmittels lösliches Zinkoxydhydrat, durch kohlensaures Natron im Ueberschuss zugesetzt nicht lösliches, durch kohlensaures Ammoniak im Ueberschuss leicht lösliches basisch-kohlensaures Zinkoxyd (weisser Niederschlag) gefällt wird.

Schwefelammonium fällt weisses Schwefelzink. Mit salpetersaurem Kobaltoxydul vor dem Löthrohr geglüht, geben sie eine schön grüne Masse (Rinmann's Grün).

## Salpetersaures Zinkoxyd. $ZnO,NO_5 + 7HO$.

Salpeters. Zinkoxyd.

Farblose, durchsichtige, leicht zerfliessliche Krystalle. Man erhält es durch Auflösen von Zink, Zinkoxyd oder kohlensaurem Zinkoxyd in Salpetersäure und Verdampfen der Lösung zur Krystallisation.

Gewerbliche Anwendung.

Es findet Anwendung in der Kattundruckerei und zum Mattiren des Messings.

## Schwefelsaures Zinkoxyd. $ZnO,SO_3$.

Schwefels. Zinkoxyd.

Das schwefelsaure Zinkoxyd (Zinkvitriol, weisser Vitriol, Galitzenstein) findet sich in der Natur krystallisirt oder krystallinisch, glas- und seidenglänzend von grauer oder gelblich weisser Farbe, auch aufgelöst in einigen Grubenwässern.

Reines schwefelsaures Zinkoxyd krystallisirt aus seiner wässrigen Lösung in grossen, wasserhellen Krystallen und entspricht in krystallisirtem Zustande der Formel $ZnO,SO_3 + 7HO$. Die Krystalle verwittern etwas an der Luft, schmelzen bei 100° C. (= 80° R.) in ihrem Krystallwasser, verlieren dabei 6 Aeq. und werden beim gelinden Glühen vollständig entwässert. In Wasser ist es leicht löslich, besitzt einen unangenehm metallischen Geschmack und wirkt brechenerregend.

Man erhält es durch Auflösen von Zink in verdünnter Schwefelsäure; als Nebenprodukt bei der Darstellung des Wasserstoffgases.

Der käufliche Zinkvitriol wird im Grossen durch Rösten der Zinkblende (Schwefelzink) dargestellt, wobei ein Theil des Schwefels als schweflige Säure entweicht, während der grössere Theil des Schwefelzinks sich in schwefelsaures Zinkoxyd verwandelt. Das Röstprodukt wird mit Wasser ausgelaugt und die Lösung zur Krystallisation verdampft. Zur Ersparung der Transportkosten wird den Krystallen ein Theil ihres Wassers entzogen, indem man das Salz schmilzt. Die geschmolzene Masse wird in hölzerne Formen gegossen, worin sie erstarrt und in Form von Broden in den Handel gebracht. Der Zinkvitriol so wie er im Handel vorkommt, ist weiss, an seiner Oberfläche stellenweise gelblich bis bräunlich in Folge von Oxydation des darin enthaltenen Eisenvitriols, auch ist er stets mit Kupfervitriol und anderen Salzen verunreinigt.

Gewerbliche Anwendung. Das schwefelsaure Zinkoxyd ist das wichtigste Zinksalz. Der käufliche Zinkvitriol findet Anwendung als Beize in der Kattundruckerei, als trocknendes Mittel bei der Firnissbereitung, zur Entfernung nachtheiliger Ausdünstungen von Kloaken, zur Feuerversilberung, zum Conserviren des Holzes, zum Präserviren von Distelkarden und zur Darstellung des Sauerstoffs im Grossen. Im reinen Zustande benutzt man es zur Darstellung anderer Zinkpräparate.

## Kohlensaures Zinkoxyd. $ZnO,CO_2$.

Kohlens. Zinkoxyd. Das kohlensaure Zinkoxyd findet sich in der Natur in derben Massen als edler Galmei und ist eines der am häufigsten vorkommenden Zinkerze. Unter dem Namen Zinkspath findet sich der Galmei auch krystallisirt. Eine basische Verbindung des Zinkoxyds mit Kohlensäure $ZnO,CO_2 + 2(ZnO,HO)$ kommt natürlich als Zinkblüthe vor und wird künstlich als weisses Pulver erhalten auf Zusatz von kohlensaurem Natron zu einer verdünnten Lösung eines Zinkoxydsalzes.

Gewerbliche Anwendung. Man benutzt das künstlich dargestellte kohlensaure Zinkoxyd zur Darstellung des Zinkoxyds und statt Bleiweiss als Anstrichfarbe.

## Kieselsaures Zinkoxyd. $2ZnO,SiO_2$.

Kieselsaures Zinkoxyd. Das Kieselzinkerz (Kieselgalmei) eine Verbindung von Kieselsäure mit Zinkoxyd findet sich im Mineralreiche krystallisirt, theils wasserhaltig, theils wasserfrei und wird neben Zinkspath zur Gewinnung des Zinks benutzt.

## Chromsaures Zinkoxyd. $ZnO,CrO_3$.

Chroms. Zinkoxyd. Das chromsaure Zinkoxyd oder Zinkgelb wird als ein schön gelber Niederschlag erhalten durch Fällen eines Zinksalzes mit chromsaurem Kali.

Wegen seinem Verhalten zu Ammoniak, in welchem es sich auflöst und nach Verflüchtigung desselben sich als unlösliches Pulver wieder abscheidet, findet es Anwendung in der Kattundruckerei. Auch wird es wegen seiner schönen beständigen Farbe wie das Chromgelb als Malerfarbe benutzt. Gewerbliche Anwendung.

Rinmann's Grün, (Kobaltgrün). Die unter dem Namen Rinmann's Grün bekannte schön grüne Farbe ist eine dem Kobaltultramarin entsprechende Verbindung, in welcher die Thonerde durch Zinkoxyd ersetzt ist. Zur Bereitung desselben wird schwefelsaure Zinkoxydlösung mit Kobaltoxydullösung gemengt, das Gemenge mittelst kohlensaurem Natron gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Rinmann's Grün.

Bis jetzt hat das Rinmann'sche Grün noch keine allgemeine Anwendung gefunden.

## Verbindung des Zinks mit Schwefel.

Es ist nur eine einzige Verbindung des Zinks mit Schwefel bekannt, das Schwefelzink.

## Schwefelzink. ZnS.

Das Schwefelzink kommt in der Natur in durchsichtigen blassgelben bis gelblichbraunen Krystallen als Zinkblende sehr häufig vor. Künstlich, durch Erhitzen von Schwefel und Zink lässt es sich nur schwierig darstellen, leichter als gelblich weisses Pulver durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Zinkoxyd und Schwefel. Das durch Fällung einer Zinksalzlösung durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium erhaltene Schwefelzink besitzt eine weisse Farbe und wird durch Erhitzen gelblich. Schwefelzink.

Die Zinkblende wird in neuer Zeit häufig zur Gewinnung von Zink und Zinkvitriol benutzt, auch zur Darstellung von Schwefelsäure und als Anstrichfarbe. Anwendung.

## Verbindung des Zinks mit Chlor.

## Chlorzink. ZnCl.

Das Chlorzink bildet im wasserfreien Zustande eine weisse, butterartige, beim Glühen flüchtige Masse (Zinkbutter). Es zerfliesst an der Luft, ist in Wasser sehr leicht löslich und löst sich auch in Weingeist. Aus der wässrigen Lösung erhält man beim Abdampfen höchst zerfliessliche Krystalle. Chlorzink.

Wasserfrei erhält man das Chlorzink durch Erhitzen eines Gemenges von Zinkvitriol und Kochsalz, wobei Chlorzink sublimirt, in wasserhaltigem Zustande durch Auflösen von Zink in Salzsäure, oder wenn man warme Salzsäure (Nebenprodukt bei der Sodafabrikation) auf gemahlene Zinkblende einwirken lässt.

Das Chlorzink findet Anwendung als fäulnisswidriges Mittel zur Conservirung von Hölzern, namentlich der Eisenbahnschwellen; zum Beizen und Färben des Messings und als Beize bei Löthungen mit dem Löthkolben für alle Metalle, namentlich für Eisen; in der Färberei als Reservage bei Hellblau in der kalten Küpe; zum Läutern des Brennöls statt Schwefelsäure, da es nur die Unreinigkeiten, nicht aber das Oel selbst verändert; mit Tischlerleim gemischt zur Bereitung von Vogelleim. Eine concentrirte Lösung von Chlorzink löst in der Wärme Seide auf; sie dient deshalb zur Untersuchung halbseidener Stoffe. Gewerbliche Anwendung.

Basisches Chlorzink.

Basisches Chlorzink (Zinkoxychlorür) erhält man durch Mischen einer concentrirten Chlorzinklösung mit Zinkoxyd (Zinkweiss) als eine alsbald erstarrende Masse.

Gewerbliche Anwendung.

Man benutzt sie als plastische Masse, welcher man durch Zusatz von Kartoffelstärke, Weinstein und Salzsäure die Farbe und Durchsichtigkeit des Elfenbeins ertheilen kann. Sie eignet sich ferner als Kitt für Metalle auf Stein, sowie zum Anstreichen des Holzes, der Zimmerwände und Häuser, und findet in neuerer Zeit auch als Zahnkitt Anwendung.

Chlorzink-Chlorammonium.

Chlorzink-Chlorammonium: $NH_4Cl,ZnCl + HO$. Diese Verbindung krystallisirt beim Verdunsten einer concentrirten Lösung von Chlorzink und Chlorammonium als sog. zerfliessliches Löthsalz. In Lösung (Löthwasser) erhält man es durch Auflösen von 1 Th. Zink in concentrirter Salzsäure und Zusetzen von 1 Th. Salmiak.

Löthwasser.

Gewerbliche Anwendung.

Das Löthwasser findet eine ausgedehnte Anwendung als Löthmittel; ferner zum Amalgamiren des Zinks, zum Zusammenschweissen von Stahl und Eisen, wie auch beim Löthen, Verzinnen und Verbleien von Kupfer und Eisen. Die Lösung reinigt nämlich die Oberfläche der Metalle bei gelinder Wärme sehr leicht und vollständig von Oxyd, indem der Salmiak vom Oxyd zersetzt und das entstandene Chlormetall von Chlorzink aufgelöst wird, bewirkt so die Ausbreitung des flüssigen Metalls auf dem starren und gestattet demselben mit Leichtigkeit das Eindringen in alle Vertiefungen. Daher auch die Anwendung dieses Löthwassers beim Ausgiessen galvanoplastischer Abformungen mit einem leicht flüssigen Metall.

## Legirungen des Zinks.

Legirungen des Zinks.

Das Zink legirt sich mit den meisten Metallen, und bildet viele in den Gewerben angewandte Legirungen. Wir werden sie bei den betreffenden Metallen kennen lernen.

## Verzinkung.

Verzinkung.

Seit einigen Jahren findet sich im Handel unter dem Namen galvanisirtes Eisen ein verzinktes Eisenblech, welches mit Zink überzogen ist. Die Verzinkung geschieht auf rein mechanischem Wege, indem man nämlich die gereinigten Bleche in geschmolzenes Zink, welches, um es vor Oxydation zu schützen, mit einer Fettschicht bedeckt ist, eintaucht.

Galvanisirtes Eisen.

Ein solches verzinktes Eisenblech zeichnet sich durch grosse Dauerhaftigkeit aus und ist nicht nur dem Weissblech (verzinntes Eisenblech), sondern auch dem gewöhnlichen Schwarzblech und Zinkblech vorzuziehen. Es eignet sich ganz besonders für Bauarbeiten und zur Anfertigung verschiedener Gegenstände (Wassereimer, Kübel, Blechfässer, Badewannen, Leitungsröhren u. s. w.). Verzinkter Eisendraht dient für Telegraphenleitungen.

## Gewinnung des Zinks.

Gewinnung des Zinks.

Das Zink wird im Grossen aus den Zinkerzen gewonnen. Hierzu dienen vorzüglich der Galmei, das Kieselzinkerz und zuweilen auch die Zinkblende. Die grösste Menge Zink wird aus dem Galmei (kohlen-

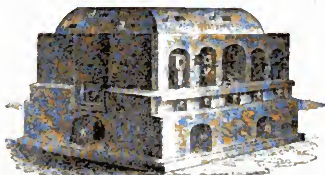
saures Zinkoxyd) gewonnen, indem man ihn zuerst glüht, um die Kohlensäure auszutreiben, alsdann pulvert und in Destillirgefässen von Thon, mit Kohle vermischt in Flammenöfen zum Weissglühen erhitzt. Hierbei wird das Zinkoxyd durch die Kohle reducirt, Kohlenoxydgas entweicht, während das Zink überdestillirt und sich in den Vorlagen verdichtet.

In Oberschlesien, in Westphalen wird der Galmei in Flammenöfen geröstet und die Reduction und Destillation des Zinks in Muffeln vorgenommen, deren Form aus Fig. 100 ersichtlich ist. Die Muffel B be-

Fig. 100.




Fig. 101.



steht aus feuerfestem Thon und hat an ihrer Vorderwand zwei Oeffnungen. Durch die Oeffnung i wird das Gemenge von Erz und Kohle eingetragen, während die untere a zum Ausnehmen der Destillationsrückstände dient. Beide Oeffnungen sind während der Destillation mit Thonplatten verschlossen. Die Zinkdämpfe entweichen durch das knieförmig gebogene Rohr und verdichten sich bei x. Diese Muffeln stehen auf Bänken in dem gewölbten Zinkofen, Fig. 101, zu beiden Seiten einer Rostfeuerung g, so dass sie von der Flamme des Brennmaterials, die durch die Oeffnungen d der Decke entweicht, umspielt werden. Der Aschenherd befindet sich in einem der Gewölbe k e e, das zugleich als Luftzuführungskanal dient. Jedes Muffelgewölbe ist durch eine Thüre y verschlossen. Sobald das Glühen des Muffelinhalts beginnt, entwickelt sich Kohlenoxyd und Zinkdämpfe. Ersteres entweicht gasförmig, während das destillirende Zink aus der unteren Oeffnung des Röhrenansatzes x in die Räume t die sog. Tropflöcher abfliesst und dort erhärtet. Das so erhaltene Zink bildet zusammenhängende Tropfen, wird umgeschmolzen und in dicke Platten ausgegossen.

Nach der belgischen Zinkgewinnungsmethode geschieht die Reduction des Galmei's und die Destillation des Zinkes anstatt in Muffeln in cylindrischen, geneigt liegenden Thonröhren, deren hintere Oeffnungen geschlossen sind, während in die vorderen gusseiserne Röhren eingesteckt werden. An jede dieser Röhren wird sobald die Verflüchtigung des Zinkes beginnt eine zweite engere konische an der Spitze geschlossene Ansatzröhre von Eisenblech angeschoben, in der sich das Zink ansammelt und von Zeit zu Zeit ausgezogen wird. Gewöhnlich besteht ein belgischer Zinkofen aus vier neben einander gestellten Oefen mit gemeinschaftlichem Schornstein.

In England nimmt man die Destillation des Zinkes in Tiegeln vor. Die englischen Oefen, Fig. 102, haben Aehnlichkeit mit einem Glasofen.

Fig. 102.



Die Tiegel C mit geröstetem Erz und Kohle gefüllt, sind mit Deckeln verschlossen um die Feuerung F aufgestellt und werden von der Flamme umspielt. Sobald die Reduction beginnt, entweichen Kohlenoxydgas und Zinkdämpfe durch die in dem Boden der Tiegel eingesetzten eisernen Röhren t. Ersteres entweicht, das Zink aber verdichtet sich in den Röhren und sammelt sich in den unter dieselben gestellten Gefässen u an.

Soll das Zink aus der Zinkblende gewonnen werden, was jedoch nur selten geschieht, so muss dieselbe möglich vollständig geröstet werden. Hierbei wird der grösste Theil des Schwefels als schweflige Säure entfernt, während ein Theil als Schwefelsäure mit Zinkoxyd verbunden bleibt. Das Röstproduct, ein Gemenge von Zinkoxyd und schwefelsaurem Zinkoxyd wird alsdann wie der Galmei mit Kohle reducirt.

## Kadmium. Cd.

Vorkommen. Das Kadmium ist ein in der Natur nur selten vorkommendes Metall. Gediegen findet es sich nicht, dagegen als kohlensaures Salz in dem schlesischen Galmei und als Schwefelkadmium in vielen Zinkblenden. Es ist ein fast steter Begleiter des Zinkes in den Zinkerzen.

Eigenschaften. Das Kadmium ist zinnweiss, stark glänzend, sehr dehnbar und hämmerbar und besitzt ein spec. Gew. von 8,6 bis 9,05. Es schmilzt bei 315—316° C. (= 252 bis 252,8° R.), verflüchtigt sich bei einer etwas höheren Temperatur, indem es erstickende orangegelbe Dämpfe erzeugt, und lässt sich leicht destilliren. Bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt sich das Kadmium nicht merklich, an der Luft erhitzt entzündet sich sein Dampf und verbrennt mit grossem Glanze zu Oxyd.

Gewinnung. Das Kadmium wird als Nebenprodukt bei der Zinkgewinnung aus dem schlesischen Galmei erhalten. Als flüchtigeres Metall destillirt es zuerst über, verbrennt an der Luft mit den zuerst überdestillirten Zinktheilchen und bildet ein braungefärbtes flockiges Gemenge von Zinkoxyd und Kadmiumoxyd, aus dem das Kadmium dargestellt wird. Man erhält es aus diesem Gemenge durch Erhitzen mit Kohle in irdenen Retorten, wobei das Kadmium verdampft und in dem Hals der Retorte erstarrt.

### Verbindungen des Kadmiums.

Kadmiumoxyd. Kadmiumoxyd: CdO. Braunes, unschmelzbares, feuerbeständiges Pulver. Sein Hydrat (CdO,HO) ist weiss. In Säuren ist es leicht löslich.

Kadmiumoxydsalze. Kadmiumoxydsalze. Mit den Säuren bildet das Kadmiumoxyd Salze. Diese sind farblos, zum Theil in Wasser löslich.

Erkennung derselben. Erkannt werden sie an folgendem Verhalten: aus ihren Auflösungen fällt Kali oder Natron weisses Hydrat; ebenso Ammoniak, welches aber den entstandenen Niederschlag wieder auflöst. Schwefelwasserstoff fällt gelbes Schwefelkadmium; Zink, metallisches Kadmium in Gestalt krystallinischer Blättchen (Kadmiumbaum).

Schwefelsaures Kadmiumoxyd: $Cd,SO_3 + 3HO$. Farblose, grosse Krystalle. Schwefels. Kadmiumoxyd.

Schwefelkadmium: CdS. Das Schwefelkadmium kommt in der Natur als ein sehr seltenes krystallisirtes Mineral unter dem Namen Greenockit vor. Künstlich erhält man es als ein schön gelbes Pulver durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine Kadmiumoxydsalzlösung. Schwefelkadmium.

Unter dem Namen Kadmiumgelb findet das Schwefelkadmium als eine sehr haltbare Farbe Anwendung in der Malerei. Auch benutzt man es zu Feuerwerken. Gewerbl. Anwendung.

Bromkadmium, CdBr und Jodkadmium, CdJ. Perlmutterglänzende Krystalle. Werden erhalten, wenn man Kadmiumfeilspäne mit Brom oder Jod und Wasser gelinde erwärmt und die farblos gewordene Flüssigkeit verdampft. Ihrer Beständigkeit und Leichtlöslichkeit in Weingeist und Aether verdanken sie ihre Anwendung in der Photographie. Brom- und Jodkadmium.

Kadmiumlegirungen. Die wichtigeren gewerblich angewandten Legirungen des Kadmiums mit anderen Metallen werden wir später bei den betreffenden Metallen kennen lernen. Legirungen des Kadmiums.

## Kupfer. Cu.

Das Kupfer ist eines der verbreitetsten Metalle. Es findet sich in der Natur zum Theil gediegen, zum Theil in Verbindung mit Sauerstoff, Schwefel und Arsen (Kupfererze). Auch kommen einige Kupfersalze natürlich vor. Vorkommen.

Das Kupfer besitzt eine schön rothe Farbe, ist sehr politurfähig und so dehnbar, dass es sich zu dünnen Blättchen schlagen oder zu sehr feinen Drähten ziehen lässt. Sein spec. Gewicht schwankt, je nach seiner Bearbeitung, zwischen 8,78 bis 8,96, nimmt beim Reiben einen unangenehmen Geruch an und besitzt einen eigenthümlich unangenehmen Geschmack. Es schmilzt bei einer Temperatur von 1200° C. (= 960° R.), leuchtet in der Weissglühhitze mit grüner Farbe, wird nach dem Erstarren blasig und eignet sich deshalb nicht für den Guss. Beim Schmelzen nimmt nämlich das Metall Sauerstoff auf, welcher vor dem Erstarren desselben wieder entweicht, und dadurch das Blasigwerden und das Emporschleudern von Kupferkügelchen (Spritzkupfer) bewirkt. Man nennt diese Erscheinung das Spratzen des Kupfers oder den Kupferregen. Eigenschaften.

An der Luft zum Glühen erhitzt, oxydirt es sich und überzieht sich mit einer braunschwarzen, beim Hämmern in Blättern abspringenden Rinde, dem Kupferhammerschlag, einem Gemenge von Kupferoxydul und Kupferoxyd. An trockener Luft ist das Kupfer ziemlich beständig, oxydirt sich aber an feuchter Luft, besonders bei Gegenwart saurer Dämpfe, indem es sich mit einem grünen Ueberzuge, dem sogenannten Grünspan (basisch-kohlensaurem Kupferoxyd) bedeckt.

Die Oxydirbarkeit des Kupfers durch Säuren, Alkalien und kochsalzhaltiges Wasser bei Gegenwart von Luft, ferner die giftigen Wirkungen aller Kupferverbindungen, gebietet die grösste Vorsicht in der Benützung kupferner Geräthschaften zum Kochen und Aufbewahren von Nahrungsmitteln. Hieraus erklärt es sich, warum Milch, Bier, Wein, Fleischbrühe, Fette, Oele, Käse und dergleichen in kupfernen Gefäs-

sen aufbewahrt, kupferhaltig werden, und Vergiftungen veranlassen können.

Das Kupfer löst sich in concentrirter Schwefelsäure; in Salpetersäure aber, selbst in verdünnter schon in der Kälte mit Leichtigkeit.

Verunreinungen. Käufliches Kupfer ist selten rein, sondern meist mit anderen Metallen (Eisen, Antimon, Blei, Zinn, Zink) auch mit Arsen und fast stets mit Schwefel verunreinigt.

Reines Kupfer. Chemisch reines Kupfer wird erhalten, indem man eine Kupferoxydlösung durch einen galvanischen Strom zersetzt. Ist der Strom sehr schwach, so wird das Kupfer in Krystallen erhalten, ist er dagegen ein hinreichend starker, so scheidet es sich in zusammenhängenden Massen aus. Auf letzterer Ausscheidungsweise beruht die Galvanoplastik.

Gewerbliche Anwendung. Das Kupfer benutzt man zu Siedepfannen in Zuckerfabriken, zu Kesseln, Blasen und Kühlapparaten in Brennereien und Brauereien, zur Anfertigung verschiedener Hausgeräthe, zum Beschlagen der Schiffe und Bedecken der Häuser, zur Verfertigung der Kupferstiche, zu Walzen im Zeugdruck, zu galvanoplastischen Abdrücken, zu Münzen, zur Fabrication des Kupfervitriols, der Kupferfarben und zur Darstellung der verschiedenen Legirungen. Gepulvertes, galvanoplastisches Kupfer mit einer Auflösung von Harzen oder Terpentin in leichtem Steinkohlentheeröl gemischt eignet sich als Anstrich für Holz, Gyps, Cämentguss und Schmiedeeisen.

### Verbindungen des Kupfers mit Sauerstoff.

Kupfer und Sauerstoff. Die Sauerstoffverbindungen des Kupfers, welche man bis jetzt genauer kennt, sind das Kupferoxydul, $Cu_2O$ und das Kupferoxyd, $CuO$.

## Kupferoxydul. $Cu_2O$.

Kupferoxydul. Das Kupferoxydul kommt unter dem Namen Rothkupfererz in der Natur vor, und bildet theils carminrothe, glänzende Krystalle, theils glasartige Massen. Künstlich dargestellt erscheint es als ein schönes, hellrothes Pulver. Man erhält es durch Glühen eines Gemenges von Kupferoxyd und Kupfer oder durch Schmelzen von Halb-Chlorkupfer (Kupferchlorür) mit kohlensaurem Natron und Auslaugen der geschmolzenen Masse mit Wasser, wobei das gebildete Chlornatrium sich löst und Kupferoxydul zurückbleibt. Am einfachsten wird es erhalten, wenn man Traubenzuckerlösung und Kalilauge einer Auflösung von Kupfervitriol zusetzt und erwärmt, wobei durch Reduction des schwefelsauren Kupferoxyds das Kupferoxydul als ein schön rothes krystallinisches Pulver ausgeschieden wird.

Kupferoxydulsalze. Kupferoxydulhydrat. Das Kupferoxydul bildet mit Säuren die Kupferoxydulsalze. Diese sind farblos oder roth und verwandeln sich an der Luft schnell in Oxydsalze. Aus ihren Auflösungen wird durch Alkalien Kupferoxydulhydrat als ein orangefarbenes Pulver abgeschieden, das an der Luft durch Sauerstoffaufnahme blau wird, indem es sich in Kupferoxydhydrat verwandelt.

Gewerbliche Anwendung. Das Kupferoxydul ertheilt Glasflüssen eine schön rothe Farbe und wird daher zur Darstellung rother Gläser verwendet; auch dient es zum Bronciren kupferner Gegenstände.

## Kupferoxyd. CuO.

Das Kupferoxyd kommt im Mineralreiche als sogenannte Kupferschwärze vor. Künstlich dargestellt bildet es ein sammtschwarzes Pulver, welches aus der Luft begierig Wasser anzieht. Kupferoxyd.

Man erhält es durch Glühen von salpetersaurem Kupferoxyd oder durch Glühen von Kupferdrehspänen an der Luft. Im Grossen durch Erhitzen des bei der Bearbeitung des Kupfers abfallenden Kupferhammerschlag (Kupferoxyduloxyd), nachdem derselbe zuvor mit Salpetersäure befeuchtet und ausgetrocknet worden ist.

Mit den Säuren bildet das Kupferoxyd Salze, aus deren Lösungen durch Kali blaugrünes Kupferoxydhydrat, CuO,HO, gefällt wird. Bei gelinder Wärme getrocknet stellt das Hydrat ein blaugrünes Pulver dar, verliert bei über 100° C. (= 80° R.) sein Wasser und verwandelt sich in ein schwarzes Pulver (Kupferoxyd). Kupferoxydhydrat.

Das Kupferoxyd wird zum Färben von Glasflüssen in der Glas-, Porzellan- und Steingutmalerei benutzt, indem es mit Glasflüssen geschmolzen sich auflöst und der Masse eine blaue Färbung ertheilt. Als Kupferoxydhydrat macht es einen wesentlichen Bestandtheil mancher blauen oder blaugrünen Malerfarden aus, die im Handel unter den Namen Kalkblau, Bremerblau oder Bremergrün vorkommen. Gewerbliche Anwendnng.

### Verbindungen des Kupferoxyds mit Säuren.

## Kupferoxydsalze.

Die Kupferoxydsalze sind im wasserhaltigen Zustande blau oder grün gefärbt, im wasserfreien meist weiss. Ihre Lösungen zeigen die gleiche Farbe noch bei ziemlicher Verdünnung. Die meisten sind in Wasser löslich und heftig wirkende Gifte. Kupferoxydsalze.

Erkannt werden die Kupferoxydsalze in Lösung durch den hellblauen Niederschlag (Kupferoxydhydrat), den Kali oder Natron bewirken und der beim Kochen schwarz wird, wie an dem grünlich blauen Niederschlag durch Ammoniak, der sich im Ueberschusse des Fällungsmittels zu einer prächtig blauen Flüssigkeit (Kupferoxydammoniak) löst. Gelbes Blutlaugensalz (Ferrocyankalium) erzeugt einen rothbraunen Niederschlag (Ferrocyankupfer) in sehr verdünnten Lösungen eine röthliche Färbung; Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen schwarzes Schwefelkupfer. Eisen und Zink scheiden metallisches Kupfer ab und bedecken sich mit einem Kupferüberzug. In der inneren Löthrohrflamme erhitzt, färben sie die äussere Flamme smaragdgrün. Die Boraxperle erscheint heiss grün, kalt blau; in der inneren Flamme erhitzt farblos, erstarrend braunroth, indem das Kupferoxyd in Oxydul übergeht. Erkennung derselben.

## Schwefelsaures Kupferoxyd. $CuO,SO_3$.

Das schwefelsaure Kupferoxyd findet sich in der Natur theils krystallisirt, theils in Grubenwässern (Cämentwasser) gelöst, als Verwitterungsproduct schwefelhaltiger Kupfererze. Schwefels. Kupferoxyd.

Das schwefelsaure Kupferoxyd bildet schön blaue Krystalle ($CuO,SO_3 + 5HO$), die sich in 4 Thln. kaltem und in 2 Thln. kochendem Wasser auflösen. In Weingeist ist es unlöslich. Beim Erhitzen verlieren die

Krystalle ihr Wasser und verwandeln sich in ein weisses Pulver, welches an der Luft durch Wasseraufnahme wieder blau wird. In sehr starker Hitze zersetzt es sich in zurückbleibendes Kupferoxyd und in entweichende Säure und Sauerstoff.

In chemisch reinem Zustande erhält man es, indem man reines Kupfer mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt. Hierbei wird das Kupfer auf Kosten eines Theiles des Sauerstoffs der Schwefelsäure in Kupferoxyd verwandelt, welches sich mit der unzersetzten Schwefelsäure vereinigt, während schweflige Säure entweicht. Der Rückstand wird mit kochendem Wasser behandelt, die blaue Lösung filtrirt und zur Krystallisation verdampft.

Das schwefelsaure Kupferoxyd kommt im Handel unter den Namen Kupfervitriol, blauer Vitriol, cyprischer Vitriol vor und wird wegen seiner häufigen Verwendung im Grossen dargestellt, wobei verschiedene Methoden in Anwendung kommen.

In den Kupferhütten gewinnt man Kupfervitriol durch Rösten schwefelkupferhaltiger Erze, wobei sie zu schwefelsaurem Kupferoxyd oxydirt werden. Die geröstete Masse wird mit Wasser ausgelaugt und die Lösung zur Krystallisation verdampft. Da diese Erze auch Schwefeleisen enthalten, so ist der so dargestellte im Handel vorkommende Kupfervitriol stets eisenhaltig. Beim Auflösen in Wasser bleibt aber das Eisen als gelber Absatz (basisch-schwefelsaures Eisenoxyd) zurück.

Eine grössere Menge Kupfervitriol wird aus dem durch Meerwasser unbrauchbar gewordenen Kupferbeschlag der Schiffe gewonnen, indem man denselben in einem Flammenofen zum Glühen erhitzt, den Ofen verschliesst und Schwefel hineinwirft. Der Schwefel verbindet sich hierbei mit dem Kupfer zu Schwefelkupfer ($Cu_2S$), welches durch Rösten an der Luft in basisch-schwefelsaures Kupferoxyd ($2CuO,SO_3$) verwandelt wird. Die geröstete Masse wird in einem Kessel mit schwefelsäurehaltigem Wasser behandelt, wobei schwefelsaures Kupferoxyd sich löst und beim Abdampfen krystallisirt.

Die grösste Menge Kupfervitriol erhält man aus dem bei der Verarbeitung des Kupfers abfallenden Kupferhammerschlag, indem man diesen mit Schwefelsäure behandelt und die Lösung des Kupferoxyds durch zugeleiteten Wasserdampf und öfteres Umrühren befördert.

Auch durch Abdampfen der natürlich vorkommenden Cämentwasser und als Nebenproduct in den Münzwerkstätten bei der Scheidung des Goldes vom Silber (Affinirmethode) wird Kupfervitriol gewonnen.

Gewerbliche Anwendung. Der Kupfervitriol findet häufige Anwendung zur Darstellung der Kupferfarben, zum Verkupfern, zum Brüniren des Eisens, zur Hervorbringung von Moiré auf Messing (1 Th. Kupfervitriol und 2 Th. Wasser), zur Erzeugung galvanoplastischer Abdrücke und zum Färben des Goldes. Er dient ferner zum Schutze des Bauholzes gegen Fäulniss, zum Präserviren der Distelkarden, in der Färberei und Zeugdruckerei, und zum Einweichen des Getreides vor dem Säen, um dasselbe vor der Zerstörung durch Insekten zu schützen. Im wasserfreien Zustande wird es wegen seiner Eigenschaft leicht Wasser aufzunehmen und wieder blau zu werden angewendet zur Prüfung des Weingeists auf einen etwaigen Wassergehalt.

Doppelvitriol. Gemischter Vitriol (Doppelvitriol, Adlervitriol). Unter diesen Namen kommt ein Vitriol in den Handel, der ein Gemenge von Kupfer- und Eisenvitriol ist, und dessen Gehalt an letzterem in den verschiedenen Sorten zwischen 76 bis 83 Proc. beträgt.

Dieser Vitriol wurde in der Färberei benutzt, wird aber in neuerer Zeit weniger mehr angewendet.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak: $CuO,SO_3 + HO + 2NH_3$. Grosse, dunkelblaue Krystalle. Wird erhalten, wenn man eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, auf die Oberfläche der blauen Flüssigkeit sorgfältig Weingeist fliessen und ruhig stehen lässt. Schwefels. Kupferoxyd-Ammoniak.

Anwendung findet es in der Kattundruckerei.

## Salpetersaures Kupferoxyd. $CuO,NO_5$.

Bildet schön blau gefärbte, an der Luft zerfliessliche Krystalle, welche 3 oder 6 Aeq. Wasser enthalten. Beim Erhitzen verliert es die Salpetersäure und hinterlässt Kupferoxyd. Salpeters. Kupferoxyd.

Man erhält es durch Auflösen von Kupfer in Salpetersäure und Abdampfen zur Krystallisation.

Das salpetersaure Kupferoxyd dient zur Darstellung von Kupferoxyd und Bergblau; zum Brüniren des Eisens; in der Färberei und Zeugdruckerei. Gewerbliche Anwendung.

## Kohlensaures Kupferoxyd.

Das Kupferoxyd bildet mit Kohlensäure keine neutrale Verbindung; man kennt nur basische Salze. Das basisch-kohlensaure Kupferoxyd ($2CuO,CO_2 + HO$) kommt in der Natur vor, theils krystallisirt, theils in dichten Massen von schön grüner Farbe und führt den Namen Malachit. Im fein gemahlenen Zustande stellt es das natürliche Berggrün dar. Basisch-kohlens. Kupferoxyd. Berggrün.

Künstlich erhält man diese Verbindung durch Fällung einer schwefelsauren Kupferoxydlösung mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron in Gestalt eines hellblauen Niederschlags, der getrocknet, sich in ein grünes Pulver verwandelt, welches unter dem Namen Mineralgrün oder Braunschweigergrün Anwendung findet. Braunschweigergrün.

Eine andere basische Verbindung des Kupferoxyds mit Kohlensäure ($3CuO,2CO_2 + HO$) kommt in Krystallen oder in derben Massen von schön blauer Farbe unter dem Namen Kupferlasur natürlich vor und wird im feingepulverten Zustande als Bergblau oder Mineralblau in den Handel gebracht. Berg- oder Mineralblau.

Das künstlich dargestellte Bergblau (Kalkblau, Neuwiederblau) ist in seiner Zusammensetzung abweichend vom eigentlichen Bergblau (gepulverter Kupferlasur) und besteht aus einem Gemenge von Kupferoxydhydrat und Gyps. Man erhält es durch Fällen einer Kupfervitriollösung mit Kalkmilch und Zusatz von Salmiak, aus dem Ammoniak frei wird, welches zur Hervorbringung einer schön blauen Farbe wesentlich beiträgt. Aehnliche Gemische erhält man auch durch Zersetzung von schwefelsaurem und salpetersaurem Kupferoxyd oder Kupferchlorid mit Kali oder Natron. Kalkblau. Bremerblau.

Der Malachit und der Kupferlasur dienen wegen ihres bedeutenden Kupfergehalts als Kupfererze zur Gewinnung von Kupfer. Der erstere ist ausserdem besonders gesucht für Schmuckartikel, indem mit den schönsten Stücken Vasen, Dosen, Armbänder, Broschen, Tischplatten u. s. w. ausgeschmückt werden. Im feingepulvertem Zustande finden sie als Malerfarben, namentlich zur Darstellung gefärbter Papiere, An- Gewerbliche Anwendung.

wendung. Das künstlich dargestellte Berggrün und Mineralblau, sowie auch die unter dem Namen Kalkblau, Bremerblau, Bremergrün im Handel vorkommenden blauen und grünen Kupferfarben dienen als Nachahmung des natürlichen Berggrüns und Mineralblau's zu Malerfarben, in der Fabrikation von Farben und als Ersatzmittel für Grünspan.

## Arsenigsaures Kupferoxyd. $CuO,AsO_3$.

Arsenigsaur. Kupferoxyd. (Scheel'sches Grün).

Diese Verbindung kommt im Handel unter dem Namen Scheel'sches Grün vor und bildet ein schön grünes Pulver.

Man erhält es durch Fällen von Kupfervitriol mit arsenigsaurem Kali. Durch Zumischen anderer Kupferfarben, durch Zusatz von Bleiweiss, Schwerspath, Gyps und dergleichen wird der Farbenton verändert und dadurch Gemenge erhalten, welche unter den verschiedensten Namen (Kaisergrün, Wienergrün, Neuwiedergrün, Mitisgrün u. s. w.) im Handel vorkommen.

Das Scheel'sche Grün und Gemenge desselben wurden als Farben in der Malerei und Tapetenfabrikation namentlich früher sehr häufig angewendet. Wegen seiner Giftigkeit ist es jedoch eine sehr gefährliche Farbe, die die nachtheiligsten Folgen für die Gesundheit der Menschen verursachen kann. Es bestehen deshalb in den meisten civilisirten Staaten Verbote, wonach es zum Grünfärben der Spielwaaren, der Confituren und Tapeten nicht mehr angewendet werden darf.

Chromoxyd-Kupferoxyd.

Chromoxyd-Kupferoxyd: $Cr_2O_3,CuO$. Diese Verbindung findet in neuester Zeit wegen ihrer intensiven Farbe, sowie wegen ihrer ausserordentlichen Zertheilung und grossen Beständigkeit Verwendnng im Zeugdruck, in der Oel- und Porzellanmalerei und in der Thonwaarenfabrikation. Man erhält sie durch Glühen von dreibasisch-chromsaurem Kupferoxyd und Behandeln des Glühprodukts mit Salzsäure.

### Verbindungen des Kupfers mit Schwefel.

Kupfer und Schwefel.

Es sind zwei Verbindungen des Kupfers mit Schwefel bekannt, das Halb-Schwefelkupfer ($Cu_2S$) und das Einfach-Schwefelkupfer ($CuS$).

## Halb-Schwefelkupfer. $Cu_2S$.

Halb-Schwefelkupfer.

Das Halb-Schwefelkupfer kommt in der Natur als Kupferglanz krystallisirt vor und findet sich zuweilen auch in Kupferöfen. Ausserdem findet man es mit verschiedenen Mengen Schwefeleisen verbunden unter dem Namen Kupferkies in messingelben, als Buntkupfererz in tombackfarbigen Krystallen.

Künstlich erhält man es als schwarzgraue, leicht schmelzbare Masse durch Verbrennen von Kupfer in Schwefeldampf. Im Grossen wird es gewonnen, indem man Abfälle von Kupferblech in einem Ofen glüht und nach Hinzubringung von Schwefel denselben verschliesst.

Anwendung.

Das Halb-Schwefelkupfer und dessen Verbindungen mit Schwefeleisen benutzt man zur Gewinnung von Kupfer und zur Fabrikation des Kupfervitriols.

## Einfach-Schwefelkupfer. $CuS$.

Einf.-Schwefelkupfer.

Diese Verbindung findet sich nur selten in der Natur, theils krystallisirt, theils in dichten zerreiblichen Massen von schwarzblauer Farbe,

als Kupferindig. Das künstlich dargestellte, ercheint als schwarzes an der Luft sich schnell veränderndes Pulver. Man erhält es durch Fällung einer Kupferoxydlösung mit Schwefelwasserstoff.

Das Einfach-Schwefelkupfer gibt mit Oelen und Firnissen angerieben, eine schöne veilchenblaue Farbe, wozu man sowohl das natürliche, als das künstlich dargestellte unter dem Namen Oelblau verwendet. Gewerbliche Anwendung.

## Haloidsalze des Kupfers.

Das Kupfer verbindet sich mit Chlor in zwei Verhältnissen und geht auch mit Brom und Jod Verbindungen ein. Mit Chlor bildet es das Halb-Chlorkupfer, $Cu_2Cl$ (Kupferchlorür) und das Einfach-Chlorkupfer, CuCl (Kupferchlorid). Kupfer und Salzbildner.

Halbchlorkupfer (Kupferchlorür): $Cu_2Cl$. Weisses Krystallpulver, das an der Luft durch Sauerstoffaufnahme sich in ein grünes Pulver verwandelt. Man erhält es durch Kochen einer Lösung von Einfach-Chlorkupfer mit metallischem Kupfer. Halb-Chlorkupfer.

Diese Verbindung findet zuweilen zur Analyse der Luft Anwendung.

## Einfach-Chlorkupfer (Kupferchlorid). CuCl.

Das Einfach-Chlorkupfer ist im wasserfreien Zustande eine braungelbe, in Wasser leicht lösliche Masse. Aus seiner Lösung krystallisirt es in bläulich grünen Nadeln (CuCl,2HO). Es löst sich auch in Weingeist und ertheilt der Flamme desselben eine schön grüne Farbe. Einf.-Chlorkupfer.

Man stellt es dar durch Auflösen von Kupferoxyd in Salzsäure oder von Kupfer in Königswasser; wasserfrei durch Erwärmen von Kupfer in Chlorgas.

Mit Kupferoxydhydrat verbunden findet sich das Einfach-Chlorkupfer zwar nur selten in der Natur als Atakamit (CuCl,3CuO + 4HO). Künstlich dargestellt, durch Behandeln von Kupfer mit einer Lösung von Salmiak unter längerem Einwirken der Luft, kommt diese Verbindung als eine andere Sorte Braunschweigergrün in den Handel, die aber gegenwärtig nicht mehr verwendet wird. Das sog. Braunschweigergrün, wie es gegenwärtig im Handel vorkommt, ist aber nicht die erwähnte Verbindung, sondern gewöhnlich ein Gemenge von kohlensaurem Kupferoxyd oder arsenigsaurem Kupferoxyd mit Beimischungen von Gyps, kohlensaurem Kalk u. s. w.

Das Einfach-Chlorkupfer dient zur Darstellung von Kupferfarben (Bremerblau, Bergblau, Kalkblau); im Zeugdruck und wegen seiner Löslichkeit in Weingeist zu Feuerwerken. In Lösung benutzt man es zur Erkennung echter Vergoldung. Ist die Vergoldung echt, so entsteht beim Betupfen mit der Lösung kein Fleck, ist sie dagegen nicht echt, so entsteht ein schwarzer Fleck, indem durch das Zink der goldfarbig erscheinenden Metallcomposition Kupfer aus der Lösung des Kupferchlorids abgeschieden wird. Gewerbliche Anwendung.

## Legirungen des Kupfers.

Das Kupfer legirt sich mit den meisten Metallen. Wir werden die wichtigeren Kupferlegirungen theils hier, theils später kennen lernen. Legirungen d Kupfers.

## Legirungen von Kupfer mit Zink.

Messing.

**Messing.** Das Messing ist eine Legirung von Kupfer und Zink, und wird meistens aus 20—25 Thln. Zink und 75—80 Thln. Kupfer zusammengesetzt. Es besitzt eine gelbe, bei geringem Zinkgehalt eine röthlich gelbe, bei grösserem Zinkgehalt eine hellgelbe und bei vorherrschendem Zinkgehalt eine grauweisse Farbe. In der Kälte ist es hämmerbar, lässt sich walzen und zu Draht ausziehen; in der Hitze ist es spröde und brüchig. Schmiedbares Messing, welches sich in der Glühhitze hämmern und walzen lässt, besteht aus 40 Thln. Zink und 60 Thln. Kupfer. Das Messing schmilzt leichter als Kupfer, wird beim Erstarren nicht blasig, ist härter als dieses, und lässt sich drehen und feilen. Ein Zusatz von Blei macht das Messing härter und zur Bearbeitung auf der Drehbank geeigneter; lässt sich auch besser feilen, da es die Feile nicht verschmiert, was geschieht, wenn das Messing kein Blei enthält.

Das rothe Messing (Tomback, Similor) ist reicher an Kupfer als das gelbe Messing und enthält auf 85 Th. Kupfer, 15 Th. Zink.

Fig. 103.




Die Darstellung des Messings geschieht durch Zusammenschmelzen von Kupfer und Zink in Tiegeln i, von welchen mehrere in einem Schachtofen A (Messingbrennofen), Fig. 103, auf einem durchbrochenen Gewölbe c stehen und von der darunter angebrachten Rostfeuerung o erhitzt werden. Die geschmolzene Legirung wird zur Darstellung von Tafelmessing in zerlegliche, granitene mit Thon überzogene Formen gegossen, zur Darstellung von Stückmessing in mit Lehm ausgeschlagene Gruben.

Gewerbliche Anwendung.

Man bedient sich des Tafelmessings zur Fabrikation von Messingblech und Draht, des Stückmessings für Gusswaaren. Das Rauschgold (Knittergold) ist dünn ausgeschlagenes Messing. Zu unechten Goldtressen verwendet man zu Draht ausgezogene, an der Oberfläche in Messing verwandelte Kupferdrähte, indem man diese Zinkdämpfen aussetzt. Das Messing dient ferner zum Löthen von Kupfer, Messing und zum Löthen von Stahl z. B. von Brillengestellen. Die hiezu angewendeten Lothe, das Schlagloth besteht aus 8 Thln. Messing und 2 Thln. Zink; das Hartloth aus 2 Thln. Messing und in 1 Th. Zink. Ersteres dient für Kupfer, letzteres für Stahl.

Dem Messing ähnliche Legirungen, welche Zink und Kupfer in verschiedenen Verhältnissen enthalten, sind folgende: Prinzmetall, Bathmetall, Mosaisches Gold; eine weisse Legirung zu Knöpfen wird Platine genannt.

Der Tomback (rothes Messing) dient zur Herstellung mannigfaltiger Geräthe und Maschinenbestandtheile, wird aber vorzüglich zu Luxusgegenständen verarbeitet, welche vergoldet werden sollen. Zu dünnen Blättchen ausgeschlagen bildet es das unechte Blattgold (Goldschaum). Aehnliche Legirungen sind: Pinchbek und das Manheimer Gold.

Aichmetall.

**Aichmetall.** In neuerer Zeit wird eine Legirung verwendet, die den Namen Aichmetall führt. Sie besteht aus 60,2 Thln. Kupfer, 38,1 Thln. Zink, 1,6 Th. Eisen und dient in Oestreich als Kanonenmetall. Die Farbe des Aichmetalls gleicht der des gelben Messings, sein Bruch dem des gehärteten Stahls.

Sterrometall. Dieses ist von ähnlicher Zusammensetzung wie das Aichmetall, jedoch weit härter. Es wird zur Uhrenfabrikation und für feinere mechanische Arbeiten verwendet. Sterrometall.

## Legirung von Kupfer mit Zink und Nickel.

Neusilber. Das Neusilber (Argentan, Pakfong) ist eine nach verschiedenen Verhältnissen zusammengesetzte Legirung aus Kupfer, Zink und Nickel. Es gleicht an Farbe dem Silber, ist in hohem Grade politurfähig, und bleibt an der Luft unverändert. Eine ausgezeichnete Sorte von Neusilber, besteht in 100 Thln. aus 52 Thln. Kupfer, 22 Th. Nickel und 26 Th. Zink. Neusilber, (Argentan).

Bei der Bereitung des Neusilbers werden die Metalle im zerkleinerten Zustande gemengt, in einem Tiegel mit Kohlenpulver bedeckt unter öfteren Umrühren geschmolzen. Es enthält öfters, von unreinem Nickel herrührend, Eisen und Arsenik.

Seine Anwendung ist sehr ausgedehnt; man verfertigt daraus verschiedene Verzierungen und verwendet es auch zu Tisch- und Küchengeräthen. Gewerbliche Anwendung.

Das im Handel vorkommende Chinasilber ist galvanisch versilbertes d. h. ein mit einer sehr dünnen Schicht von metallischem Silber überzogenes Neusilber, welches sich durch seine vollkommene Aehnlichkeit mit silbernen Gegenständen, bei bedeutend billigerem Preise sehr empfiehlt. Diesem ähnlich sind die unter dem Namen Perusilber und Alpaka bekannt gewordenen Legirungen. Chinasilber.

Man verfertigt daraus gegenwärtig Milchkannen, Theeservice, Gabeln, Löffel und verschiedene andere Geräthschaften. Gewerbliche Anwendung.

## Legirungen von Kupfer mit Aluminium.

Geringe Mengen von Kupfer ertheilen dem Aluminium eine weissere Farbe, und wird dadurch zu manchen Anwendungen geeigneter, als reines Aluminium. Legirt man dagegen Kupfer mit wenig Aluminium, so wirkt das letztere sehr vortheilhaft auf das letztere ein. Ein Zusatz von Aluminium (schon 1 Proc.) macht das Kupfer schmelzbarer, gibt ihm die Fähigkeit die Formen auszufüllen, Härte und Zähigkeit werden grösser, ohne die Dehnbarkeit zu verlieren und der Einfluss chemischer Reagentien wird geschwächt. Kupfer und Aluminium.

Andere Legirungen aus 4 bis 30 Th. Aluminium, 2 bis 20 Th. Kupfer (oder statt des Kupfers 4 bis 6 Th. Messing) und 50 bis 94 Th. Zink benutzt man als Lothe zum Löthen des Aluminiums.

Aluminiumbronce. Die Albuminiumbronce besteht aus 90 Th. Kupfer und 10 Th. Aluminium. Sie besitzt eine schön goldgelbe Farbe, lässt sich schmieden, vereinigt grosse Härte mit grosser Zähigkeit und zeigt keine Neigung zu rosten oder blind zu werden. Aluminiumbronce.

Man hat die Aluminiumbronce besonders zu Uhrentheilen (Uhrgehäuse) empfohlen. Auch dient sie zu Zapfenlager für Polirscheiben, zu Lagerfutter für Sägemaschinen, in neuester Zeit zur Anfertigung von Handschusswaffen und Kanonen. Gewerbliche Anwendung.

## Verkupferung.

Wir haben bereits Seite 132 gesehen, auf welche Weise die Reduction der Metalloxyde erfolgen kann. Setzt man Metalloxyde in Auf- Verkupferung.

lösungen der Einwirkung der electrischen Stromes aus, so scheidet sich der Sauerstoff derselben am positiven und das Metall am negativen Pole aus. Hierauf beruht die galvanische Verkupferung von Zink, Zinn, Blei, Eisen und Stahl. Als Verkupferungsbad dient eine Auflösung von Cyankupfer und Cyankalium in Wasser. (S. a. galvanische Versilberung und Vergoldung).

Galvanoplastik.

Auf der Reduction der Metalloxyde durch den electrischen Strom beruht ferner die Galvanoplastik (Abscheidung des Kupfers in dichten zusammenhängenden Massen auf leitend gemachten Formen); das Aetzen von Kupferplatten auf galvanischem Wege; die Electrotypie oder die Vervielfältigung von Lettern auf galvanoplastischem Wege; die Glyphographie (Nachahmung der Holzschnitte) und die Galvanographie (Anwendung der Galvanoplastik, in Tuschmanier gemalte Bilder zu copiren und sie in beliebiger Anzahl von Abdrücken auf Papier wieder zu geben).

## Gewinnung des Kupfers.

Gewinnung des Kupfers.

Die Erze, aus denen das Kupfer gewonnen wird, sind entweder sauerstoffhaltige (Rothkupfererz, Malachit, Kupferlasur) oder schwefelhaltige (Kupferglanz, Kupferkies, Buntkupfererz).

Aus oxydirten Erzen.

Das Ausbringen des Kupfers aus sauerstoffhaltigen Erzen ist ein sehr einfaches Verfahren. Die Erze werden in einem Schachtofen mit Kohle und mit einem Zuschlage (Flussmittel) geschmolzen, wobei eine leichtflüssige Schlacke sich bildet, die mit dem flüssigen Kupfer abfliesst. Das so erhaltene, noch unreine Kupfer führt den Namen Schwarzkupfer und liefert durch weitere Reinigung das käufliche Kupfer.

Aus geschwefelten Erzen.

Die Gewinnung des Kupfers aus schwefelhaltigen Erzen ist umständlicher und geschieht nach zweierlei Methoden, nämlich entweder in einem Schachtofen (Schachtofenprocess, continentale Methode) oder in einem Flammenofen (Flammofenprocess, englische Methode).

Continentale Methode.

Nach dem ersten Verfahren werden die schwefelhaltigen Erze einer Röstung unterworfen, wobei ein grosser Antheil Schwefel verbrennt, während ein Theil der im Erze enthaltenen Metalle in Oxyde verwandelt werden. Das Rösten geschieht in Haufen, Stadeln oder auch in Schachtöfen, seltener in Flammenöfen und besteht im Allgemeinen darin, dass die Erze auf einer Unterlage von Brennmaterial in Brand gesetzt werden.

Das geröstete Erz wird unter Zusatz von Flussmitteln, wenn solche nicht schon im Erze enthalten sind, in einem Schachtofen niedergeschmolzen (Rohschmelzen), wobei das während des Röstens gebildete Kupferoxyd in Schwefelkupfer übergeht, indem es dem vorhandenen Schwefeleisen den Schwefel entzieht. Es bildet sich eine Schlacke, welche das Eisen zum grössten Theil als kieselsaure Verbindung enthält, unter der sich das Schwefelkupfer mit dem noch vorhandenen Schwefeleisen als eine geschmolzene Masse, sogenannter Rohstein ansammelt. Der zum Rohschmelzen dienende Schachtofen ist in Fig. 104 dargestellt. a ist der Schacht, e die Mündungen des Gebläses, c die schalenförmigen Vertiefungen (Spurtiegel), in welche das geschmolzene Metall fliesst. Der Rohstein

Fig. 104.

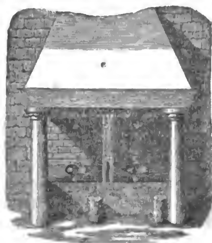


wird neuen Röstungen unterworfen und unter Zusatz von Schlacken abermals verschmolzen. Es bildet sich hierbei eine eisenhaltige Schlacke und ein kupferreicherer Stein, der sog. Concentrations- oder Spurstein. Dieses Verfahren wird öfters wiederholt, bis man zuletzt Schwarzkupfer (Rohkupfer), eine geringe Menge von Stein, Dünnstein genannt, (welchen man wiederholt röstet und auf Schwarzkupfer verarbeitet) und eisenhaltige Schlacken erhält.

Schwarzkupfer (Rohkupfer).

Das Schwarzkupfer enthält ausser Schwefel und Eisen noch andere fremde Metalle und muss hiervon befreit oder gar gemacht werden. Das Garmachen geschieht auf dem Garherd Fig. 105. Zu diesem Behufe schmilzt man das Schwarzkupfer in der Herdgrube aa mit Hilfe eines Gebläses ii unter einer Kohlendecke und leitet die Luft des Gebläses auf die Oberfläche des schmelzenden Metalls. Hierbei entweicht schweflige Säure, während die entstandenen Oxyde der fremden Metalle und etwas Kupferoxydul in die Schlacke übergehen. Sobald das Kupfer die nöthige Reinheit erhalten, d. h. gehörig gar ist, wird die Operation unterbrochen, die Schlacke entfernt, und durch Aufgiessen von Wasser das Erstarren der obersten Schicht des geschmolzenen Metalls bewirkt. Die erstarrte Scheibe wird abgehoben und nach und nach der ganze Inhalt des Herdes in Scheiben verwandelt. Dies im Handel in Scheiben vorkommende Garkupfer führt den Namen Rosettenkupfer.

Fig. 105.

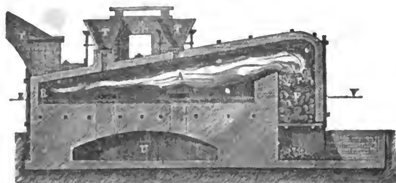


Rosettenkupfer.

Englische Methode.

In England, welches mehr als die Hälfte von allem Kupfer in den Handel bringt, befolgt man ein anderes Verfahren zur Gewinnung des Kupfers. Die Operation wird dort in Flammenöfen Fig. 106 vorgenommen und beginnt mit dem Rösten der Erze. Man bringt diese mittelst der Trichter T auf den Herd, von wo aus sie nach dem Rösten in den Raum U geschafft werden. Das Brennmaterial F besteht aus Steinkohle und Anthracit. Die Flamme A bestreicht das auf dem Herde liegende Erz gegen R, wo die Verbrennungsprodukte in die Esse C entweichen.

Fig. 106.




Die Röstprodukte werden nun mit sauerstoffhaltigen Kupfererzen und kupferhaltiger Schlacke gemengt und in einem Flammenofen ver-

schmolzen, wobei man einen broncefarbigen Stein, den Broncestein erhält. Hierbei entweicht schweflige Säure; das Kupfer verbindet sich mit dem Schwefel zu Schwefelkupfer, mit Schwefeleisen den Stein bildend, während ein Antheil Eisenoxydul in die Schlacke übergeht. Der erhaltene Broncestein wird in einem Flammenofen einer neuen Röstung unterworfen, mit reichen Kupfererzen, kupferhaltiger Schlacke und Quarz abermals geschmolzen, wodurch ein grösstentheils aus Schwefelkupfer bestehender, sehr kupferreicher Stein, weisser Stein genannt, erhalten wird.

Blasenkupfer. Der weisse Stein wird nochmals einer Röstschmelzung unterworfen, wobei der Schwefel als schweflige Säure entweicht, während die fremden Metalle in die Schlacke übergeführt werden und metallisches Kupfer abgeschieden wird. Das geschmolzene Rohkupfer lässt man in Sandformen fliesseu, wo es zu Scheiben von rothem Bruch mit vielen Höhlungen und blasiger Oberfläche erstarrt. Daher der Name Blasenkupfer.

Garkupfer. Das Garmachen des Rohkupfers wird ebenfalls in Flammenöfen vorgenommen, indem man dieses unter reichlichem Luftzutritt einschmilzt, wodurch der Schwefel und die fremden Metalle vollständig entfernt werden.

Das Garkupfer muss wegen seines Gehaltes an Kupferoxydul, welches das Hämmern und Walzen des Kupfers nicht gestattet, raffinirt werden. Dies geschieht dadurch, dass man Kohlenpulver auf das schmelzende Metall wirft und dasselbe mit Stangen aus grünem Birkenholze umrührt. Diese letzte Operation, welche die Reduction des vorhandenen Kupferoxyduls zur Folge hat und hierdurch dem Kupfer die nöthige Hämmerbarkeit ertheilt, wird das Hammergarmachen genannt.

Cämentkupfer. Cämentkupfer wird aus kupfervitriolhaltigen Grubenwässern (Cämentwässer) durch Fällung mit metallischem Eisen gewonnen und wie das Rohkupfer einer Raffinirung unterworfen.

## Blei. Pb.

Vorkommen. Das Blei findet sich in der Natur nur sehr selten gediegen, häufiger in Verbindung mit Schwefel und Sauerstoff in vielen Mineralien.

Eigenschaften. Das Blei ist bläulichgrau, auf frischen Schnittflächen metallglänzend, sehr weich, lässt sich mit dem Messer schneiden und gibt auf Papier einen grauen Strich. Es ist sehr dehnbar, lässt sich zu dünnen Blättchen ausschlagen und zu Draht ausziehen, besitzt aber als solcher nur geringe Festigkeit. Sein spec. Gewicht beträgt 11,37. Bei 332° C. (= 265,6° R.) schmilzt es und verdampft in der Weissglühhitze.

An der Luft läuft blankes Blei sehr bald an, indem es sich mit einer dünnen Oxydschicht ($Pb_2O$) überzieht. Bei Luftzutritt geschmolzen, verbindet es sich rasch mit Sauerstoff und bildet ein gelblichgraues Pulver, die Bleiasche ($Pb_2O$, $PbO$), das bei fortgesetztem Erhitzen vollständig in ein gelbes Pulver ($PbO$) verwandelt wird. An feuchter Luft bei Gegenwart von Kohlensäure und in Wasser bei Zutritt von Luft überzieht es sich mit einer weissen Haut von kohlensaurem Bleioxyd und Bleioxydhydrat, wobei etwas Bleioxydhydrat in Wasser gelöst bleibt. Obgleich die in Brunnenwassern enthaltenen Salze, namentlich der schwefelsaure Kalk, die Oxydation des Bleies verhindern oder verzögern und ein durch Bleiröhren geleitetes Brunnenwasser gewöhnlich nicht bleihaltig ist, so gebietet doch die Vorsicht keine Bleiröhren zu Wasserleitungen zu benützen.

Das Blei wird von Salpetersäure rasch zu salpetersaurem Bleioxyd aufgelöst; conc. Schwefelsäure verwandelt es in der Wärme in schwefelsaures Bleioxyd, in verdünnter Schwefelsäure ist es unlöslich; von Salzsäure wird es nur schwierig gelöst. Da auch organische Säuren die Oxydation des Bleies bewirken, so hat man wegen der giftig wirkenden Eigenschaften der Bleiverbindungen zu beobachten, dass Speisen u. dgl. nicht in Bleigefässen oder in Gefässen mit Bleiglasuren aufbewahrt werden.

Die Bleisorten des Handels sind mehr oder weniger mit fremden Metallen verunreinigt, wodurch die Dehnbarkeit und Weichheit des Bleies sehr verringert wird. Chemisch reines Blei erhält man durch Glühen von reinem Bleioxyd mit Kohle.

Gewerbliche Anwendung.

Die Anwendung des Bleies ist eine sehr vielfältige; man benutzt es zum Befestigen eiserner Klammern in Mauerwerken, zur Verbindung der Glasfenster (Glaserblei); in Form von Bleiplatten zum Bedecken von Gebäuden, zu Siedepfannen in den Schwefelsäure-, Vitriol- und Alaunfabriken, zu Bleikammern, zu Röhren und Retorten; in dünnen Blättchen wurde es früher ausschliesslich zum Einwickeln des Schnupftabaks benützt, ist aber jetzt in den meisten civilisirten Ländern gesetzlich ausser Gebrauch gesetzt, da es sich gezeigt hat, dass die in Blei eingewickelten Schnupftabake wegen ihres Bleigehalts vergiftend auf den Menschen einwirken; ferner gebraucht man das Blei zu Legirungen, zum Ausbringen gewisser Metalle, wie des Silbers und Goldes, zum Giessen von Kugeln und zur Fabrikation des Schrots. Ausserdem dient es zur Darstellung der Mennige, des Bleiweisses, des Bleizuckers und anderer Bleipräparate.

Schrotfabrikation.

Schrotfabrikation. Zur Fabrikation von Schrot wird das Blei mit einem Zusatz von Arsenik angewendet, wodurch es die Eigenschaft erhält, sich leichter körnen zu lassen, und lässt das geschmolzene Metall durch ein eisernes Sieb von einer bedeutenden Höhe in mit Wasser gefüllte Gefässe fallen. Die sich bildenden Tropfen erstarren auf dem Wege zu kleinen Kugeln, welche man durch Siebe sortirt, durch Abrollen auf einer geneigten Tafel von den nicht vollkommen runden Theilen sondert, schliesslich polirt und glättet, indem man sie mit Graphitpulver in eine Tonne bringt, welche sich um ihre Axe dreht.

## Verbindungen des Bleies mit Sauerstoff.

Blei und Sauerstoff.

Die Sauerstoffverbindungen des Bleies sind folgende: das Bleisuboxyd $Pb_2O$, das Bleioxyd $PbO$, und das Bleihyperoxyd $PbO_2$. Ausserdem ist noch eine Verbindung des Bleioxyds mit dem Bleihyperoxyd ($Pb_3O_4$) bekannt, die Mennige.

Bleisuboxyd.

Bleisuboxyd: $Pb_2O$. Schwarzes Pulver. Beim Erhitzen an der Luft entzündet es sich und verglimmt zu Bleioxyd.

Es bildet sich beim Anlaufen des Bleies an der Luft und wird erhalten durch Glühen von oxalsaurem Bleioxyd, bei abgehaltener Luft.

## Bleioxyd. PbO.

Bleioxyd.

Das Bleioxyd ist ein gelbes oder röthlichgelbes Pulver, welches in der Rothglühhitze schmilzt, und beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Reines Bleioxyd (Neugelb oder Königsgelb) erhält man durch Glühen des salpetersauren oder kohlensauren Bleioxyds. Im Grossen

wird es erhalten, indem man Blei in Flammenöfen bis zum schwachen Glühen erhitzt und das gebildete gelbe Oxyd durch Mahlen und Schlämmen von den metallischen Theilen trennt. Dieses gelbe Pulver wurde früher als Malerfarbe benutzt und unter dem Namen Massicot in den Handel gebracht. Wird die Temperatur bei der Bereitung des Bleioxyds so hoch gesteigert, dass dasselbe schmilzt, so stellt es nach dem Erkalten eine gelbliche oder röthliche aus Krystallblättern zusammengesetzte Masse dar. In diesem Zustande kommt es im Handel unter den Namen Bleiglätte, Silberglätte vor und wird gelegentlich bei der Gewinnung des Silbers aus silberhaltigem Blei erhalten, ist aber gewöhnlich mit Kieselerde, Kupferoxyd u. s. w. verunreinigt.

Massicot.

Bleiglätte.

Bleioxydhydrat.

Mit Wasser verbindet sich das Bleioxyd zu einem Hydrate, dem Bleioxydhydrat: 3PbO, HO. Man erhält es als weisses Pulver durch Fällen eines Bleioxydsalzes mit Natron oder Ammoniak.

Gewerbliche Anwendung.

Das Bleioxyd findet hauptsächlich Anwendung in der Glasfabrikation zur Darstellung von Krystallglas, Flintglas und Strass, zur Erzeugung der gewöhnlichen Töpferglasur, als Fluss in der Porzellan- und Glasmalerei, zur Bereitung von Firnissen, Bleipflaster und Kitt. Eine Lösung von Bleioxyd in Kalk (Bleioxydkalk) dient zum Schwarzfärben der Haare und in der Kammfabrikation zur Darstellung von künstlichem Schildkrot, wobei der in den Haaren, im Horn und ähnlichen thierischen Gebilden enthaltene Schwefel sich mit dem Blei zu schwarzem Schwefelblei verbindet. Auch zur galvanischen Metallfärbung (Metallochromie) wird eine Lösung von Bleioxyd in Kali- oder Natronlauge (Bleioxyd-Kali-Natron) benutzt. Ausserdem dient das Bleioxyd zur Bereitung von Mennige und Bleizucker.

### Verbindungen des Bleioxyds mit Säuren.

## Bleioxydsalze.

Bleioxydsalze.

Das Bleioxyd bildet mit den farblosen Säuren ungefärbte Salze, dagegen farbige Salze, wenn es sich mit einer gefärbten Säure verbindet. Die löslichen Bleisalze schmecken süss. Alle Bleisalze sind heftige Gifte und bewirken, in geringer Menge allmälig in den Körper gebracht, ein eigenthümliches Leiden, die sogenannte Bleikolik, der namentlich die Arbeiter in den Blei- und Bleiweissfabriken, Tüncher und Maler ausgesetzt sind. Getränke, denen man Schwefelsäure oder schwefelsaures Natron in geringer Menge zusetzt, werden als Gegenmittel gereicht; wobei das Bleioxyd in unlösliches schwefelsaures Bleioxyd übergeführt wird.

Erkennung derselben.

Erkannt werden die Bleioxydsalze in Lösung durch die weisse Fällung, die Kali oder Natron (Bleioxydhydrat) und durch den weissen Niederschlag, den Schwefelsäure oder lösliche schwefelsaure Salze (schwefelsaures Bleioxyd) darin hervorbringen. Ersteres ist im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich, letzteres in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich. Salzsäure und lösliche Chlormetalle fällen sie weiss (Chlorblei); chromsaures Kali gelb (chromsaures Bleioxyd); Jodkalium gelb (Jodblei). Durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium werden sie schwarz gefällt (Schwefelblei).

Zink, Eisen oder Zinn fällen metallisches Blei. Dieses Verhalten benützt man zur Darstellung des sog. Bleibaums, indem man in eine verdünnte Lösung von essigsaurem Bleioxyd (Bleizucker) eine Stange metallischen Zinks hängt.

Vor dem Löthrohr auf Kohle erhitzt, geben die Bleiverbindungen mit kohlensaurem Natron gemengt, ein Bleikügelchen und einen gelben Beschlag der Kohle mit Bleioxyd.

## Schwefelsaures Bleioxyd. PbO, $SO_3$.

Das schwefelsaure Bleioxyd findet sich im Mineralreiche krystallisirt unter dem Namen Bleivitriol. Künstlich dargestellt ist es ein weisses, krystallinisches, in Wasser fast unlösliches Pulver. In conc. Schwefelsäure ist es merklich löslich, daher die Anwesenheit dieses Salzes in der englischen Schwefelsäure, welche in Bleigefässen abgedampft wurde. Schwefelsaures Bleioxyd.

In der Glühhitze schmilzt es ohne Zersetzung und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Mit Kohle geglüht wird es zersetzt und liefert je nach der Menge derselben und je nach der Temperatur Schwefelblei, Bleioxyd oder metallisches Blei. Zink reducirt auf nassem Wege aus schwefelsaurem Bleioxyd metallisches Blei als schwammige Masse, die durch Pressen in Bleiplatten sich verwandeln lässt.

Man erhält das schwefelsaure Bleioxyd durch Fällen einer Bleioxydsalzlösung mit Schwefelsäure oder einer Lösung eines schwefelsauren Salzes. In grosser Menge wird es als Nebenprodukt gewonnen bei der Darstellung der essigsauren Thonerde aus Alaun und Bleizucker, sowie bei der Darstellung der Essigsäure aus Bleizucker und Schwefelsäure.

Das schwefelsaure Bleioxyd verwendet man zu einer wohlfeilen Malerfarbe als Ersatz des Bleiweisses, besitzt aber ein geringes Deckvermögen; ferner zur Darstellung künstlichen Elfenbeins, zur Darstellung von Chromgelb für die Kattundruckerei und Färberei, und zur Erzeugung von Bleiweiss. Mit Kochsalzlösung zu einem Teig angerührt, erhärtet es zu einer festen Masse und findet zu Cylinder geformt in den galvanischen Batterien Anwendung. Gewerbliche Anwendung.

## Salpetersaures Bleioxyd. PbO, $NO_5$.

Das salpetersaure Bleioxyd bildet grosse, milchweisse, in Wasser lösliche Krystalle. In der Hitze zerfällt es in Sauerstoff, Untersalpetersäure und Bleioxyd. (s. S. 39). Salpetersaures Bleioxyd.

Man erhält es durch Auflösen von Blei oder Bleioxyd in Salpetersäure. Gewerbliche Anwendung.

Anwendung findet es zur Darstellung von Farben in der Färberei und beim Zeugdruck, und zur Herstellung von Lunte.

## Kieselsaures Bleioxyd.

Kieselsäure und Bleioxyd lassen sich fast in jedem Verhältniss zusammenschmelzen und bilden beim Erkalten eine glasartige Masse. Thönerne Schmelztiegel werden daher beim Schmelzen von Bleioxyd durchlöchert. Kieselsaures Bleioxyd.

Das kieselsaure Bleioxyd ist der Hauptbestandtheil des Flintglases, Krystallglases, des Strass, der Flüsse zur Porzellan- und Glasmalerei, und der Glasur der gewöhnlichen Töpferwaaren.

## Chromsaures Bleioxyd. PbO, $CrO_3$.

Chromsaures Bleioxyd. Das chromsaure Bleioxyd findet sich in der Natur als Rothbleierz in schönen gelben Krystallen. Künstlich dargestellt erscheint es als ein schön gelbes, in Wasser unlösliches Pulver, welches im Handel unter dem Namen Chromgelb oder Königsgelb vorkommt. Beim Erhitzen schmilzt es, erstarrt beim Erkalten zu einer braunrothen Masse und gibt in der Glühhitze einen Theil seines Sauerstoffes ab.

Chromgelb.

Im Grossen erhält man das chromsaure Bleioxyd durch Vermischen der Lösungen von 1fach- oder 2fach-chromsaurem Kali und essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd; oder durch Digestion von frischgefülltem Chlorblei oder schwefelsaurem Bleioxyd mit einer Lösung von 2fach-chromsaurem Kali.

Durch Vermischen des Chromgelbs mit Bleiweiss, Schwerspath, schwefelsaurem Bleioxyd, Gyps werden verschieden gelbe, durch Zusatz von Berlinerblau (s. grüner Zinnober) oder Ultramarin verschieden grüne Farbentöne hervorgebracht.

Chromroth. Basisch-chromsaures Bleioxyd: 2PbO, $CrO_3$. Schön zinnoberrothes Pulver, bekannt unter dem Namen Chromroth (Chromzinnober). Man erhält es durch Schmelzen von Chromgelb (neutrales chroms. Bleioxyd) mit Salpeter. Die geschmolzene Masse, welche nach dem Schmelzen schwarz ist, beim Erkalten aber eine prächtig rothe Farbe annimmt, wird mit Wasser ausgewaschen und getrocknet.

Chromorange. Gemenge dieser Verbindung mit chromsaurem Bleioxyd kommen in den mannigfaltigen Farbentönen unter dem Namen Chromorange in den Handel. Man erhält sie durch Fällen von Bleiessig (basisch-essigsaures Bleioxyd) mit chromsaurem Kali, oder durch Kochen von Chromgelb mit Kalkmilch.

Gewerbliche Anwendung. Die chromsauren Bleioxydsalze (Chromgelb, Chromroth, Chromorange) sind sehr geschätzte Malerfarben und finden auch in der Baumwollfärberei und im Zeugdruck eine ausgedehnte Anwendung. Die Bildung vom Chromgelb durch Einlegen von weissgebeitztem Horn (s. u. Chlorblei) in eine Lösung von 2fach-chromsaurem Kali, wodurch das Horn schön gelb gefärbt erscheint, wird von Drehern und Stockfabrikanten benutzt. Eine Mischung von Chromgelb und Ultramarin dient zum Grünfärben von Papier, auf dem Schriftzüge nicht zu entfernen sind, also auch nicht gefälscht werden können. Kommt nämlich auf ein solches Papier eine Säure, so wird es weiss, kommt man mit einem Alkali, so wird es blau. Der Chromzinnober findet namentlich zur Erzeugung eines prächtigen Scharlachs in der Porzellanmalerei Anwendung.

## Kohlensaures Bleioxyd. PbO, $CO_2$.

Kohlensaures Bleioxyd. Das kohlensaure Bleioxyd kommt in der Natur krystallisirt vor, und führt den Namen Weissbleierz. Künstlich dargestellt, durch Vermischen einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak mit einer Lösung von salpetersaurem Bleioxyd, bildet es ein schweres, weisses, in Wasser unlösliches Pulver.

Bleiweiss. Fällt man ein Bleioxydsalz mit kohlensaurem Kali oder Natron, so entstehen basische Salze, Verbindungen von kohlensaurem Bleioxyd mit Bleioxydhydrat. Eine solche Verbindung (2PbO, $CO_2$, PbO, HO) ist das sogenannte Bleiweiss.

Im Kleinen erhält man Bleiweiss durch Einleiten von Kohlensäure in Bleiessig.

Darstellung im Grossen.

Das Bleiweiss wird im Grossen fabrikmässig nach verschiedenen Methoden dargestellt. Man unterscheidet die holländische, französische und englische Methode, welche in so fern übereinstimmen, als bei allen drei Methoden basisch-essigsaures Bleioxyd gebildet und dieses durch Kohlensäure zersetzt wird.

Fig. 107.

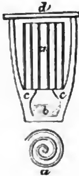
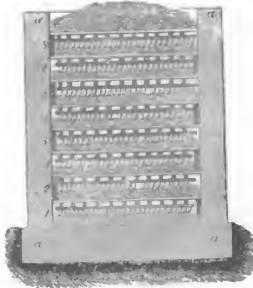



Fig. 108.



Holländisches Verfahren.

Nach dem älteren Verfahren (holländische Methode) rollt man Bleiplatten spiralförmig zusammen und stellt jede dieser Rollen a Fig. 107 in einen irdenen glasirten Topf auf einen über dem Boden angebrachten Vorsprung c, giest in jeden Topf einen aus saurem Bier bereiteten Essig, so dass der Boden b einige Zoll hoch damit bedeckt ist, bedeckt ihn mit einer Bleiplatte d und bringt viele solcher Töpfe in sogenannte Loogen Fig. 108 zwischen Pferdemist oder Lohe. Auf dem Boden eines Bretterverschlags a breitet man eine Lage Mist aus, stellt auf diesen reihenweise die Töpfe, füllt die Zwischenräume mit Mist und bedeckt sie so damit, dass die nöthige Luft noch Zutritt findet. Auf diese Mistdecke stellt man wieder Töpfe und fährt so fort, bis man 6 oder 8 Schichten von Töpfen in den Verschlag eingebracht hat, worauf dieser mit Mist bedeckt wird. Der Pferdemist oder Lohe bewirken in Folge ihrer Fäulniss in dem Verschlage eine Temperaturerhöhung, wodurch der Essig verdampft, und liefern die zur Zersetzung des basisch-essigsauren Bleioxyds nöthige Menge Kohlensäure. Das Blei wird durch die gleichzeitige Einwirkung der Essigsäuredämpfe und des Sauerstoffs der Luft, deren Zutritt durch angebrachte Kanäle geschieht, oxydirt. Es bildet sich basisch-essigsaures Bleioxyd, das durch die vorhandene Kohlensäure in kohlensaures Bleioxyd verwandelt wird. Die hierdurch freigewordene Essigsäure verwandelt wieder eine neue Menge Blei in basisch-essigsaures Bleioxyd, dieses wird wieder durch Kohlensäure zersetzt und so fort bis die Bleirollen mit einer weissen Rinde überzogen sind. Hierauf klopft man sie ab und stellt die Rollen von Neuem in die Töpfe.

In Deutschland und namentlich in Oesterreich wird das holländische Verfahren der Bleiweissbereitung mit einigen Abänderungen befolgt. Nach diesem Verfahren, welches man auch das deutsche oder

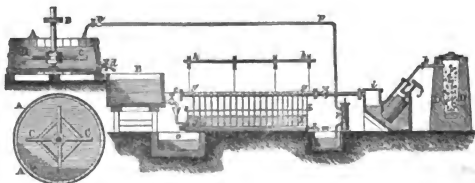
österreichische nennen könnte, werden Bleiplatten in hölzerne ausgepichte Kästen gehängt, auf deren Boden Essig mit Hefe, Früchten, Traubenhülsen u. dgl. sich befinden, und heitzt den Raum, in welchem eine Anzahl solcher Kästen aufgestellt sind. Durch die verdampfende Essigsäure, den Sauerstoff der Luft und die gleichzeitig durch Gährung entstandene Kohlensäure wird das Blei auf gleiche Weise wie in den Loogen in Bleiweiss verwandelt.

Französisches Verfahren.

Das französische Verfahren, Bleiweiss zu bereiten, besteht darin, durch Lösen von Bleioxyd in Essigsäure, basisch-essigsaures Bleioxyd zu bilden und dieses durch Einleiten von Kohlensäure in Bleiweiss und in gelöstbleibendes neutrales essigsaures Bleioxyd zu zerlegen. Die zurückbleibende Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd wird von Neuem mit Bleioxyd erwärmt und das hierdurch gebildete basische Salz widerholt mit Kohlensäure zerlegt.

Man bedient sich hierzu des in Fig. 109 abgebildeten Apparats. In

Fig. 109.



dem Bottich A bewirkt man die Auflösung von Bleioxyd in Essigsäure, welche durch den Rührer BC beschleunigt wird. Die Lösung des basisch-essigsauren Bleioxyds fliesst durch d in den Behälter E, in welchem sich die Verunreinigungen absetzen. Die klare Lösung fliesst aus E durch e in das Zersetzungsgefäss f, das durch einen Deckel verschlossen ist. Durch den Deckel gehen 800 Röhren, welche in die Flüssigkeit eintauchen und mit dem Hauptrohr g in Verbindung stehen. Durch dieses Rohr wird die Kohlensäure, welche man durch Glühen von Kalksteinen zwischen Kohks in dem kleinen Kalkofen D entwickelt, mittelst des Ansaugerohrs k durch den Waschkasten i in die Flüssigkeit gedrückt. Nach beendigter Zersetzung lässt man die über dem Bleiweiss stehende klare Flüssigkeit von neutralem essigsaurem Blei-Bleioxyd in den Behälter m fliessen, von da mittelst der Druckpumpe p in den Bottich A, wo die Operation von Neuem beginnt. Das Bleiweiss wird in die Cisterne O geleitet, mit Wasser gewaschen und in Formen aus Thon oder Gyps getrocknet.

Zur Fabrikation von Bleiweiss wird auf sehr wohlfeile Weise Kohlensäure dargestellt, wenn man kohlensauren Kalk, Kohle und Braunstein glüht ($CaO, CO_2 + C + 3MnO_2 = Mn_3O_4 + CaO + 2CO_2$). Auch verwendet man die Kohlensäure, welche sich bei der Gährung der Bierwürze und Branntweinmaische entwickelt, oder man benutzt in einigen Gegenden das der Erde entströmende Kohlensäuregas.

Englisches Verfahren.

Nach der englischen Methode wird geschmolzenes Blei in einem Flammenofen in Bleioxyd übergeführt und die so erhaltene Bleiglätte mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd befeuchtet. Durch diese

feuchte Masse wird unter beständigem Umrühren Kohlensäure geleitet, die man durch Verbrennen von Kohks erzeugt, und dadurch das Bleioxyd in Bleiweiss verwandelt. Letzteres wird alsdann gemahlen, geschlämmt, getrocknet und theils für sich, theils mit Oel angerieben in den Handel gebracht.

Bleiweiss aus schwefels. Bleioxyd.

In Gegenden, in denen das schwefelsaure Bleioxyd bei verschiedenen chemischen Operationen als werthloses Nebenprodukt in grosser Menge gewonnen wird, benutzt man dasselbe, indem man es durch kohlensaures Ammoniak oder kohlensaures Natron zersetzt, zur Darstellung von Bleiweiss.

aus Chlorblei.

Eine andere Bereitungsmethode des Bleiweisses besteht darin, basisches Chlorblei bei Gegenwart von Wasser durch Einleiten von Kohlensäure zu zersetzen, wobei sich Bleiweiss und Chlorblei bilden. Das letztere löst sich in Wasser und kann durch Kochen mit Kreide gleichfalls in Bleiweiss umgewandelt werden.

Bleiweisssorten.

Je nach der Darstellungsart zeigt das Bleiweiss ein verschiedenes Aussehen. Kremserweiss ist reines Bleiweiss von blendend weisser Farbe und kommt in kleinen zuckerhutähnlichen Formen in den Handel. Das durch Abklopfen der Bleiplatten in Gestalt von schiefrigen Platten abfallende Bleiweiss führt den Namen Schieferweiss oder gemeines Bleiweiss.

Fast alles Bleiweiss des Handels ist mehr oder weniger mit fremden Substanzen (Schwerspath, schwefelsaures Bleioxyd, Gyps, Kreide u. dgl.) versetzt, von denen der höchst fein gemahlene Schwerspath den ersten Platz einnimmt, und wodurch in den Fabriken die verschiedenen Sorten von Bleiweiss erzeugt werden. Venetianisches Weiss besteht aus gleichen Theilen Schwerspath und Bleiweiss; Hamburger Weiss aus $^2/_3$ Schwerspath und $^1/_3$ Bleiweiss; Holländisches Weiss aus $^3/_4$ Schwerspath und $^1/_4$ Bleiweiss; endlich Perlweiss ist ein mit geringer Menge Berlinerblau oder Indigo versetztes Bleiweiss.

Gewerbliche Anwendung.

Das Bleiweiss findet Anwendung als Malerfarbe, zum Leinölfirniss; zu Glasuren, Kitt und zur Darstellung von Mennige. Bleiweissanstriche haben den Nachtheil, dass sie durch schwefelwasserstoffhaltige Ausdünstungen in Folge der Bildung von Schwefelblei schwarzbraun gefärbt werden. Oelgemälde, welche diese Veränderung erlitten, können durch Behandeln mit einer Auflösung von Wasserrtoffhyperoxyd wieder hergestellt werden, wobei das Schwefelblei durch den Sauerstoff des Hyperoxyds in weisses schwefelsaures Bleioxyd verwandelt wird.

### Verbindungen des Bleioxyds mit Basen.

Bleioxyd und Basen.

Das Bleioxyd verbindet sich auch mit starken Basen (Alkalien und alkalische Erden) und spielt in diesen Verbindungen die Rolle einer Säure. Hierher gehören die Verbindungen des Bleioxyds mit Kali, Natron und Kalk, die wir bereits beim Bleioxyd erwähnt haben.

## Bleihyperoxyd. $PbO_2$.

Bleihyperoxyd.

Das Bleihyperoxyd findet sich im Mineralreiche als Schwerbleierz; künstlich dargestellt ist es ein dunkelbraunes Pulver.

In der Wärme verliert es die Hälfte seines Sauerstoffs, während Bleioxyd zurückbleibt. Mit Schwefel zusammengerieben entzündet sich dieser; mit schwefliger Säure wird es glühend unter Bildung von schwefelsaurem Bleioxyd; Zucker und Weinsäure damit zusammengerieben

werden unter Feuererscheinung zersetzt, überhaupt gibt es an alle leicht oxydirbare Körper seinen Sauerstoff mit Leichtigkeit ab. Mit Säuren verbindet es sich nicht, dagegen mit Basen zu krystallisirbaren Salzen. Man hat es daher auch Bleisäure und seine Verbindungen mit Basen bleisaure Salze genannt.

Man erhält das Bleihyperoxyd am einfachsten durch Behandeln von Mennige mit kochender verdünnter Salpetersäure, wobei man salpetersaures Bleioxyd als Nebenprodukt gewinnt, während das Hyperoxyd als ein dunkelbraunes Pulver sich abscheidet. Vortheilhafter, indem man eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit kohlensaurem Natron fällt und in die breiige Masse so lange Chlorgas leitet, bis alles kohlensaure Bleioxyd in braunes Bleihyperoxyd verwandelt ist.

Gewerbl. Anwendung.

Das Bleihyperoxyd wird bei der Fabrikation der Zündwaaren in grosser Menge angewendet.

Ausserdem findet es zur Entfernung der schwefligen Säure aus Gasgemengen, und als kräftig wirkendes Oxydationsmittel in der organischen Chemie häufige Anwendung.

## Bleioxyd-Bleihyperoxyd: Mennige. $Pb_3O_4$.

Mennige.

Die Mennige, eine Verbindung von Bleioxyd mit Bleihyperoxyd, ist ein schön orangerothes Pulver. In höherer Temperatur verliert sie Sauerstoff und hinterlässt gelbes Bleioxyd; mit Salpetersäure übergossen zerfällt sie in Bleioxyd, welches sich auflöst und in zurückbleibendes Bleihyperoxyd.

Man stellt die Mennige in Fabriken dar, indem man Bleioxyd (Massicot) bei Luftzutritt unter beständigem Umrühren in einem Flammenofen erhitzt, dessen Temperatur 400° C. (= 320° R.) nicht übersteigen darf. Häufig verwandelt man auch in einem Flammenofen an den heissen Stellen metallisches Blei in Massicot und an den weniger heissen Stellen des Ofens das gebildete Bleioxyd in Mennige. Die reinste und besonders schöne Mennige erhält man durch Glühen von kohlensaurem Bleioxyd in einem Flammenofen. Diese Mennige führt den Namen Pariser Roth.

Ein neues Verfahren bezweckt die Umwandlung des Bleioxyds und der unorganischen Bleioxydsalze in Mennige, indem man dieselben mit Kali- oder Natronsalpeter und mit kohlensaurem Kali oder Natron mengt und dieses Gemenge der Einwirkung einer hohen Temperatur aussetzt. Durch Auslaugen mit Wasser werden dann die entstandenen löslichen Salze entfernt und der Rückstand von schön zinnoberrother Farbe getrocknet.

Gewerbliche Anwendung.

Die Mennige benutzt man in der Glas- und Steingutfabrikation, namentlich zur Darstellung des Krystallglases, wobei der entweichende Sauerstoff als Entfärbungsmittel des Glases und der Glasur dient. Sie wird ferner verwendet als Anstreichfarbe, in der Tapetenfabrikation, in den Zündholzfabriken zum Färben der Zündmasse, zum Braunbeizen des Horns behufs seiner Färbung, zur Bereitung von Oelkitt für Glasröhren, Dampfleitungsröhren, Maschinentheilen u. s. w.

### Verbindung des Bleies mit Schwefel.

## Schwefelblei. PbS.

Schwefelblei.

Die wichtigste Schwefelverbindung des Bleies ist das Einfach-Schwefelblei. Es findet sich in der Natur unter dem Namen Bleiglanz

in schönen metallglänzenden Krystallen von bleigrauer Farbe, und liefert fast sämmtliches im Handel vorkommende Blei. Künstlich dargestellt, durch Zusammenschmelzen von Blei mit Schwefel erscheint es als graue Masse; im feinzertheilten Zustande als schwarzbraunes Pulver durch Fällen eines löslichen Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff.

Das Schwefelblei schmilzt in der Rothglühhitze, erstarrt beim Erkalten krystallinisch und ist in noch höherer Temperatur etwas flüchtig. Beim Erhitzen an der Luft verwandelt es sich unter Aufnahme von Sauerstoff in schwefelsaures Bleioxyd und Bleioxyd. Concentrirte Salpetersäure oxydirt es zu schwefelsaurem Bleioxyd, verdünnte Salpetersäure scheidet bei Gegenwart von Wasser Schwefel ab und löst salpetersaures Bleioxyd. Concentrirte heisse Schwefelsäure verwandelt es unter Entwickelung von schwefliger Säure in schwefelsaures Bleioxyd, concentrirte heisse Salzsäure unter Entbindung von Schwefelwasserstoff in Chlorblei.

Gewerbliche Anwendung. Der Bleiglanz (Schwefelblei) dient ausser zur Bleigewinnung, zum Glasiren der Töpferwaaren, zur Darstellung des Pattinson'schen Bleiweisses, zur Verzierung von Bijoutteriearbeiten, und bildet den silberglänzenden Ueberzug einer besonderen Sorte von Phosphorzündhölzchen.

## Haloidsalze des Bleies.

## Chlorblei. PbCl.

Chlorblei. Das Chlorblei findet sich in der Natur nur selten als Cotunnit. Künstlich dargestellt bildet es ein weisses Pulver oder eine weisse krystallinische Masse. In Wasser ist es schwerlöslich und krystallisirt aus seiner heissen Lösung beim Erkalten in kleinen, glänzenden Nadeln oder Blättchen. Es schmilzt noch unter der Rothglühhitze und erstarrt beim Erkalten zu einer hornartigen Masse, daher von den älteren Chemikern der Name Hornblei.

Man erhält es durch Erwärmen von Bleioxyd mit Chlorwasserstoffsäure oder durch Vermischen einer Kochsalzlösung mit einer Lösung eines Bleioxydsalzes.

Gewerbl. Anwendung. Die Bildung des Chlorbleis durch Beizen des Horns mit Mennige und Zersetzen des gebildeten Schwefelbleies mit Salzsäure benützt man in der Kamm- und Knopffabrikation zum Weissfärben des Horns um diesem ein elfenbein- oder perlmutterähnliches Ansehen zu geben.

Basisches Chlorblei. Das Chlorblei bildet mit Bleioxyd mehrere basische Verbindungen, von denen einige in den Gewerben Anwendung finden.

Pattinson's Bleiweiss. Eine solche Verbindung nach der Formel PbCl.PbO ist das als Malerfarbe bekannte Pattinson'sche Bleiweiss. Man erhält es durch Kochen von Bleiglanz in Salzsäure und Fällung der erhaltenen noch warmen Lösung von Chlorblei mit Kalkwasser.

Anwendung findet es als Ersatzmittel für Bleiweiss, zur Darstellung von Bleiweiss und zur Abscheidung des Silbers aus dem Bleiglanz.

Kasselergelb. Eine andere Verbindung des Chlorbleies mit Bleioxyd (PbCl,7PbO) führt den Namen Kasselergelb und hat als gelbe Malerfarbe Anwendung gefunden. Die fabrikmässige Darstellung geschieht durch Glühen von 1 Theil Salmiak mit 10 Theilen Bleioxyd, wobei metallisches Blei sich abscheidet und nach dem Erkalten das Bleioxyd-Chlorblei zu einer goldgelben krystallinischen Masse erstarrt.

Turner's Gelb. Eine ganz ähnliche Verbindung ist die in England als Turner's Gelb bekannte Malerfarbe.

## Jodblei. PbJ.

Jodblei. Das Jodblei bildet ein schön gelbes Pulver. Es löst sich wenig in kaltem, leichter in kochendem Wasser und scheidet sich aus seiner heissen Lösung beim Erkalten in prachtvollen goldgelben Krystallblättchen ab. Man erhält es durch Fällung einer Bleioxydsalzlösung mit Jodkalium.

Anwendung. Anwendung findet das Jodblei in der Photographie.

### Legirungen des Bleies.

Legirungen des Bleies. Das Blei vereinigt sich mit mehreren Metallen zu Legirungen, von denen einige Anwendung finden. Wir werden sie später kennen lernen.

### Gewinnung des Bleies.

Gewinnung des Bleies. Das wichtigste Bleierz zur Gewinnung des Bleies ist der Bleiglanz, aus welchem das Blei nach zwei verschiedenen Methoden dargestellt wird.

Fig. 110.



Fig. 111.



Das erste Verfahren gründet sich auf das Verhalten des metallischen Eisens zu Bleiglanz und wird die Niederschlagsarbeit genannt. Bei dieser Arbeit wird das Erz in einem Schachtofen Fig. 110 und 111, der durch ein Gebläse b gespeist wird, mit metallischem Eisen, Eisenerzen, Eisenfrischschlaken und Kohle zusammengeschmolzen. Die Beschickung des Schachts a geschieht durch D. Beim Schmelzen des Eisens mit Bleiglanz entzieht das Eisen dem Schwefelblei den Schwefel. Es entsteht Schwefeleisen und metallisches Blei wird abschieden, welche beide geschmolzen in einen am Boden des Ofens befindlichen Heerd g fliessen und sich in dem Tiegel k ansammeln. Die erstarrte, aus Schwefeleisen bestehende Schlake schwimmt auf dem geschmolzenen Blei und wird abgezogen, während das Blei mit eisernen Löffeln ausgeschöpft in Formen gegossen wird, deren Gestalt sich nach der weiteren Verarbeitung richtet.

Das zweite Verfahren beruht auf dem Verhalten des Bleiglanzes zu Bleioxyd nnd schwefelsaurem Bleioxyd. Röstet man Bleiglanz an der Luft, so wird er zum Theil in Bleioxyd und schwefelsaures Bleioxyd verwandelt, während ein Theil des Schwefelbleis der Zersetzung entgeht. Man nennt diese Operation die Röstarbeit, und führt sie in einem Flammenofen Fig. 112 und 113 aus. Die Herdsohle e ist in der Mitte vertieft und steht in Verbindung mit einem äusseren Tiegel i; a ist der Rost, b die Heizöffnung, h die trichterförmige Oeffnung zum Einschütten des Erzes, f f sind Arbeitsöffnungen. Nach beendigter Röstung wird die geröstete Masse gemengt und mit der Schmelzarbeit begonnen. Zu diesem Behufe verschliesst man die Oeffnungen des Ofens und gibt ein stärkeres Feuer, wobei der Schwefel des unzersetzten Schwefelbleies auf Kosten des Sauerstoffs des Bleioxyds und des schwe-

Fig. 112.

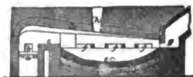
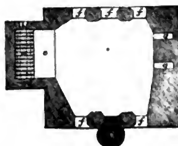
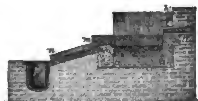


Fig. 113.



felsauren Bleioxyds zu schwefliger Säure verbrennt, während metallisches Blei frei wird. Die schweflige Säure und die Verbrennungsgase entweichen, ziehen durch den Kanal g in lange Kammern, wo sie sich entweder verdichten oder durch die Esse entweichen. Das geschmolzene Blei sammelt sich in der Vertiefung des Ofens an und fliesst durch einen Kanal in den äusseren Tiegel i ab.

Fig. 114.



Hie und da wird die Schmelzarbeit auch in einem niedrigen Schachtofen (schottischer Ofen) Fig. 114 vorgenommen, wobei die schon erwähnte Umsetzung zwischen Schwefelblei, Bleioxyd und schwefelsaurem Bleioxyd stattfindet. Das flüssige Blei wird durch zwei auf einer geneigten eisernen Platte m n liegende Rinnen in den eisernen Tiegel p geleitet.

Die Gewinnung des Bleies aus sauerstoffhaltigen Bleierzen ist sehr einfach, indem man diese durch Kohle mit passenden Schlakezuschlägen reducirt. Da aber sauerstoffhaltige Bleierze fast nirgends in grosser Menge vorkommen, so werden sie selten für sich zur Bleigewinnung benützt, sondern gemeinschaftlich mit Bleiglanz verschmolzen.

## Zinn. Sn.

Das Zinn findet sich in der Natur nie gediegen, sondern immer gebunden an Sauerstoff, weniger häufig an Schwefel in Verbindung mit anderen Schwefelmetallen. Es gehört überhaupt zu den weniger verbreiteten Metallen. **Vorkommen.**

Das Zinn ist bläulich weiss, im Glanze dem Silber ähnlich, sehr weich und dehnbar, bei 100° C. (= 80° R.) dehnbarer als bei gewöhnlicher Temperatur, lässt sich in sehr dünne Blättchen (Stanniol, Zinnfolie) ausschlagen und zu Draht ausziehen, besitzt aber als solcher nur eine geringe Festigkeit. Im Innern zeigt das Zinn ein krystallinisches Gefüge und gibt beim Biegen, indem sich dabei die krystallinischen Theile an einander reiben, ein eigenthümliches Geräusch, das man das Geschrei des Zinns nennt. Sein spec. Gewicht beträgt 7,28. **Eigenschaften.**

Bei 235° C. (= 188° R.) schmilzt es und verdampft in der Weissglühhitze. Geschmolzenes Zinn erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Benetzt man verzinntes Blech mit Säuren, am besten mit einem Gemenge von 2 Theilen Salzsäure, 1 Theil Salpetersäure und 3 Theilen Wasser, so werden die krystallinischen Stellen blosgelegt und es zeigen sich auf der Oberfläche des Zinnes perlmutterartig glänzende Zeichnungen (geflammtes Blech, Moiré metallique).

Bei gewöhnlicher Temperatur erleidet das Zinn an der Luft keine Veränderung, überzieht sich aber beim Schmelzen, indem es Sauerstoff aufnimmt, mit einer grauen Haut (Zinnasche) und verbrennt in der Weissglühhitze mit weisser Flamme. Concentrirte Salzsäure löst das Zinn unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf; concentrirte Schwefelsäure verwandelt es in der Wärme unter Entwickelung von schwefliger Säure in schwefelsaures Zinnoxydul; Salpetersäure oxydirt es zu Zinnoxyd ohne dieses aufzulösen, und wird endlich auch von Alkalien bei Gegenwart von Wasser unter Entwickelung von Wasserstoffgas aufgelöst.

Gewerbliche Anwendung. Man wendet das Zinn an zu Legirungen, zur Herstellung von Geschirren für den Haus- und Tischgebrauch, zu Destillirapparaten, zu Kesseln, zur Darstellung von Zinnfolie zum Belegen von Spiegelplatten, zum Ausfüttern von Büchsen und zum Einwickeln wohlriechender Stoffe. Das Zinn dient ferner zum Verzinnen von Eisen-, Kupfer- und Messingwaaren und zum Löthen.

### Verbindungen des Zinns mit Sauerstoff.

Zinn und Sauerstoff. Es sind drei Verbindungen des Zinns mit Sauerstoff bekannt: Zinnoxydul ($SnO$), Zinnsesquioxyd ($Sn_2O_3$) und Zinnoxyd ($SnO_2$), welches auch Zinnsäure genannt wird.

## Zinnoxydul. SnO.

Zinnoxydul. Das Zinnoxydul ist ein schwarzes krystallinisches Pulver, das beim Erhitzen an der Luft wie Zunder zu Zinnoxyd verbrennt. Man erhält es, durch Erwärmen von Zinnoxydulhydrat mit concentrirter Kalilauge. Das Zinnoxydulhydrat ist weiss und wird erhalten durch Fällung einer Lösung von Einfach-Chlorzinn mit kohlensaurem Natron.

Gewerbliche Anwendung. Die Lösung des Zinnoxyduls in Kali wird in der Färberei und Kattundruckerei angewendet.

### Verbindungen des Zinnoxyduls mit Säuren.

## Zinnoxydulsalze.

Zinnoxydulsalze. Mit den Säuren bildet das Zinnoxydul die Zinnoxydulsalze. Sie sind farblos und röthen Lakmus; an der Luft ziehen sie Sauerstoff an und gehen theilweise in Oxydsalze über.

Erkennung derselben. Erkannt werden die Zinnoxydulsalze durch folgendes Verhalten. Kali, Natron, Ammoniak, sowie kohlensaure Alkalien bewirken in den Auflösungen der Zinnoxydulsalze einen weissen Niederschlag (Zinnoxydulhydrat) welcher in überschüssigem Kali oder Natron leicht löslich, im Ueberschusse der übrigen Fällungsmittel aber unlöslich ist. Chlorgold erzeugt in ihnen einen purpurfarbigen Niederschlag (Goldpurpur); Schwefelwasserstoff fällt sie dunkelbraun (Einfach-Schwefelzinn). Metallisches Eisen oder Zink scheiden das Zinn metallisch und krystallinisch aus (Zinnbaum).

## Schwefelsaures Zinnoxydul. SnO,SO₃.

Schwefelsaures Zinnoxydul. Blätterige, perlmutterglänzende, in kaltem Wasser leicht lösliche Krystalle. Man erhält es durch Sättigen von verdünnter Schwefelsäure

mit Zinnoxydulhydrat, wobei es sich löst und beim Erkalten krystallinisch abscheidet.

Eine mit Schwefelsäure versetzte Auflösung von Zinnsalz (SnCl), welche neben Chlorzinn auch schwefelsaures Zinnoxydul enthält, wird als Beize in der Färberei benutzt. Gewerbliche Anwendung.

## Zinnoxyd (Zinnsäure). $SnO_2$.

Das Zinnoxyd, auch Zinnsäure genannt, findet sich in der Natur theils in Krystallen, theils in derben Massen von bräunlicher bis schwarzer Farbe, unter dem Namen Zinnstein und ist das einzige Zinnerz aus welchem das Zinn gewonnen wird. Zinnoxyd (Zinnsäure).

Das künstlich dargestellte Zinnoxyd wird je nach seiner Darstellung in zwei verschiedenen Modificationen erhalten. Man unterscheidet das a Zinnoxyd oder die gewöhnliche Zinnsäure und das b Zinnoxyd oder die Metazinnsäure.

a Zinnoxyd: $SnO_2,HO$. Seidenglänzendes weisses Pulver. Beim Erhitzen verwandelt es sich in b Zinnoxyd. In Salpetersäure, Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure löst es sich auf, wird aber beim Kochen aus diesen Auflösungen wieder gefällt. Man erhält das a Zinnoxyd beim Vermischen von 2fach-Chlorzinn mit Wasser und Kochen der Lösung. Gewöhnliche Zinnsäure.

b Zinnoxyd: $SnO_2,2HO$. Diese zweite Modification stimmt mit den Eigenschaften des natürlich vorkommenden Zinnsteins überein und stellt künstlich bereitet ein weisses, in Salpetersäure unlösliches Pulver dar. Man erhält das b Zinnoxyd durch Oxydation des Zinns mit Salpetersäure. Metazinsäure.

Das Zinnoxyd wird zur Anfertigung von Email, zu Glasuren und in der Glasmalerei gebraucht; ferner in der Färberei und Kattundruckerei. Als Zinnasche dient es zum Poliren harter Gegenstände, wie Glas, Krystalle, harte Steine u. s. w. Gewerbliche Anwendung.

### Verbindungen des Zinnoxyds mit Basen.

## Zinnsaure Salze.

Die beiden Modificationen des Zinnoxyds verbinden sich mit Basen zu zinnsauren Salzen. Zinnsaure Salze.

Zinnsaures Kali: $KO,SnO_2 + 3HO$. Farblose Krystalle. Man erhält es durch Auflösen der gewöhnlichen Zinnsäure in Kalilauge und Verdampfen der Lösung im luftleeren Raume. Zinnsaures Kali.

Zinnsaures Natron ($NaO,SnO_2$) wird mit Natronlauge auf dieselbe Weise wie das Kalisalz erhalten, oder man digerirt Bleioxyd mit Natronlauge und bringt in die erwärmte Lösung gekörntes Zinn oder Abfälle von Weissblech, worauf Blei in Form von Bleischwamm sich abscheidet und zinnsaures Natron sich bildet. Zinnsaures Natron.

Während das zinnsaure Kali zum Verzinnen benützt wird, findet dagegen das zinnsaure Natron gegenwärtig unter dem Namen Präparir- oder Grundirsalz häufige Anwendung in der Färberei und im Zeugdruck. Gewerbliche Anwendung.

In neuerer Zeit ist in den englischen Färbereien ein Doppelsalz von arsensaurem und zinnsaurem Natron seiner billigen Darstellung wegen als Ersatz für zinnsaures Natron in Gebrauch gekommen, liefert

aber keine so schönen Farbentöne und sollte schon wegen seiner grossen Giftigkeit keine Anwendung finden.

Zinnsaures Kobaltoxydul.

Cöruleum.

Zinnsaures Kobaltoxydul: $CoO,SnO_2$. Diese Verbindung ist der Hauptbestandtheil des Cöruleums. Das Cöruleum, ein Gemenge von zinnsauerm Kobaltoxydul mit Zinnoxyd und Gyps, ist eine in den Handel gebrachte sehr haltbare blaue Farbe, welche die vortreffliche Eigenschaft besitzt, beim Lampenlichte nicht violett zu erscheinen.

Gewerbliche Anwendung.

Man benutzt es namentlich in der Oel- und Aquarellmalerei und eignet sich besonders das Blaue des Himmels zu malen.

Zinnsaures Kupferoxyd.

Gentele's Grün.

Zinnsaures Kupferoxyd: $CuO,SnO_2$. Kommt als eine schön grüne Kupferfarbe unter dem Namen Gentele's Grün im Handel vor. Man erhält es durch Fällen von Kupfervitriol mit zinnsaurem Natron, Auswaschen und Trocknen.

### Verbindungen des Zinnoxyds mit Säuren.

## Zinnoxydsalze.

Zinnoxydsalze.

Beide Modificationen des Zinnoxyds, das a und b Zinnoxyd, verbinden sich auch mit Säuren und bilden damit die Zinnoxydsalze. Sie sind zum Theil krystallisirbar, im Allgemeinen aber noch wenig bekannt.

Erkennung derselben.

Erkannt werden sie durch folgendes Verhalten. Alkalien bewirken in ihren Auflösungen weisse, in überschüssigem Kali oder Natron leicht lösliche Niederschläge (Zinnoxydhydrat). Schwefelwasserstoff fällt sie gelb (2fach-Schwefelzinn); durch Chlorgold werden sie nicht gefällt. Metallisches Eisen oder Zink scheiden daraus das Zinn metallisch ab.

Gewerbliche Anwendung.

Anwendung finden sie in der Färberei und in der Glasfabrikation zur Darstellung des Milchglases und des Emails.

### Verbindungen des Zinns mit Schwefel.

Zinn und Schwefel.

Das Zinn verbindet sich mit dem Schwefel in zwei Verhältnissen. Diese sind: Einfach-Schwefelzinn ($SnS$) und Zweifach-Schwefelzinn ($SnS_2$).

Einfach-Schwefelzinn.

Einfach-Schwefelzinn (Zinnsulfür): $SnS$. Dunkelgraue, blättrig krystallinische Masse. Man erhält es durch Zusammenschmelzen von Zinn mit Schwefel. Als dunkelbrauner, fast schwarzer Niederschlag wird es erhalten, beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine Lösung von Einfach-Chlorzinn oder eines Zinnoxydulsalzes.

## Zweifach-Schwefelzinn (Zinnsulfid). $SnS_2$.

Zweifach-Schwefelzinn.

Das Zweifach Schwefelzinn findet sich in der Natur mit Schwefeleisen und Schwefelkupfer im Zinnkies. Künstlich dargestellt bildet es glänzende, goldgelbe, fettanzufühlende Krystallblätter und führt den Namen Musivgold.

Musivgold.

Im Grossen wird es dargestellt, indem man ein Amalgam aus 12 Theilen Zinn und 6 Theilen Quecksilber mit 7 Theilen Schwefelblumen und 6 Theilen Salmiak vermischt, und das Gemenge in einem Kolben im Sandbade zuerst gelinde, dann nach und nach zum Rothglühen erhitzt. Der grössere Theil des Musivgoldes bleibt auf dem Boden des Kolbens, der kleinere aber schönere sublimirt an den Wänden.

Gleichzeitig entweichen Schwefel, Salmiak, Schwefelquecksilber und Einfach-Chlorzinn, die im Halse des Kolbens sich verdichten.

Als gelber Niederschlag, der nach dem Trocknen als gelbbraunes Pulver erscheint, wird das 2fach-Schwefelzinn erhalten, durch Fällung einer Zweifach-Chlorzinnlösung mit Schwefelwasserstoff.

Das Musivgold dient zur unächten Vergoldung von Holz, Gyps, Pappe, Papiermaché, Messing und Kupfer, ist aber in neuer Zeit durch die weit schöneren Bronzepulver fast ganz verdrängt worden. Gewerbliche Anwendung.

### Verbindungen des Zinns mit Chlor.

Das Zinn bildet mit Chlor zwei Verbindungen: das Einfach-Chlorzinn (SnCl) und das Zweifach Chlorzinn ($SnCl_2$). Zinn und Chlor.

## Einfach-Chlorzinn (Zinnchlorür). SnCl.

Im wasserfreien Zustande stellt das Einfach-Chlorzinn eine feste, weisse, durchscheinende Masse dar. Man erhält es durch Erhitzen von Zinn in Chlorwasserstoffgas. In Wasser löst es sich auf und bildet beim Verdampfen der Lösung grosse wasserhelle Krystalle (SnCl,2HO). Die wässerige Lösung zersetzt sich an der Luft, unter Abscheidung eines weissen Pulvers. Das Einfach-Chlorzinn entzieht vielen Sauerstoffverbindungen den Sauerstoff ganz oder theilweise; es scheidet desshalb aus Quecksilber- und Silberlösungen die Metalle metallisch ab, und verwandelt Eisenoxyd und Kupferoxyd in ihren Lösungen in Oxydul. Einfach-Chlorzinn.

Das krystallisirte Einfach-Chlorzinn wird im Grossen in Fabriken bereitet und unter dem Namen Zinnsalz in den Handel gebracht. Man stellt es durch Auflösen von Zinn in kochender Chlorwasserstoffsäure dar, oder man lässt bei der Darstellung der Chlorwasserstoffsäure, diese auf gekörntes Zinn, das in Vorlagen von Steingut eingefüllt ist, einwirken. In beiden Fällen wird die Lösung in zinnernen oder kupfernen Pfannen unter Zusatz von Zinn abgedampft und in Gefässen aus Steingut der Krystallisation überlassen. Zinnsalz.

Das Zinnsalz benutzt man als Reductionsmittel von Indigo, Eisenoxyd und Manganoxyd, zur Entfernung von Rost- und Tintenflecken auf Weisszeug und Papier, sowie als Beizmittel, namentlich zur Darstellung der rothen Farben mit Cochenille in der Färberei und Zeugdruckerei. Gewerbliche Anwendung.

## Zweifach-Chlorzinn (Zinnchlorid). $SnCl_2$.

Das Zweifach-Chlorzinn ist eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit, welche ein spec. Gewicht von 2,28 besitzt und bei 120° C. (= 96° R.) siedet. An der Luft verbreitet sie dicke weisse Nebel, daher von den alten Chemikern der Name Libav's rauchende Flüssigkeit. Mit einigen Tropfen Wasser vermischt scheidet sich ein Hydrat ($SnCl_2$,5HO) in farblosen Krystallen ab, auf Zusatz von etwa 1/3 ihres Gewichts Wasser erstarrt sie zu einer krystallinischen Masse. Zweifach-Chlorzinn.

Zweifach-Chlorzinn bildet sich unter Feuerentwicklung, wenn man Zinnfeile in trocknes Chlorgas wirft. Am einfachsten wird die Verbindung dargestellt durch Erhitzen eines innigen Gemenges von 1 Theil Zinnfeile und 5 Theilen Quecksilbersublimat (Einfach-Chlorquecksilber). In Lösung wird es erhalten, durch Auflösen von Zinn in

Legirungen zu bilden und hat zum Zweck diese vor schädlichen chemischen Einwirkungen zu schützen.

Bei dem Verzinnen hat man hauptsächlich zu beobachten, dass die zu verzinnenden Gegenstände eine reine, blanke (oxydfreie) Metallfläche zeigen, und dass beim Auftragen des geschmolzenen Zinns die Oxydation desselben verhindert werde, wozu man gewöhnlich Salmiak verwendet, welcher durch seinen Wasserstoffgehalt auf das entstandene Oxyd reducirend wirkt.

Verzinnen von Kupfer.

Das Verzinnen kupferner Gefässe wird auf sehr einfache Weise ausgeführt. Man erhitzt das blank gemachte Gefäss, bringt etwas Salmiak in dasselbe, giesst das geschmolzene Zinn ein und verbreitet es mittelst eines Wergbüschels. Statt des reinen Zinns benutzt man zum Verzinnen auch eine Legirung von Zinn mit Blei oder eine Legirung von Zinn und Eisen.

Verzinnen von Eisenblech.

Weissblech.

Eine andere sehr wichtige Anwendung des Verzinnens ist die Darstellung des Weissblechs (verzinntes Eisenblech). Um Eisenbleche zu verzinnen, werden diese zuerst mit verdünnter Schwefelsäure gebeizt, blank gescheuert, hierauf in schmelzenden Talg, welcher die Oxydation verhindert, und dann in geschmolzenes Zinn eingetaucht. Nachdem die Bleche mit einem hinreichenden Zinnüberzug versehen sind, werden sie mittelst einer Bürste von überflüssigem Zinn befreit und mit Kleie gereiniget. Endlich lässt man sie durch glatte Polirwalzen gehen, wodurch sie ein glattes glänzendes Ansehen bekommen.

Verzinnen von Messing.

Weisssud.

Kleine Gegenstände aus Messing, wie Stecknadeln u. dgl. werden auf nassem Wege verzinnt, indem man sie in einem verzinnten kupfernen Kessel mit Weinstein (2fach-weinsaures Kali), gekörntem Zinn und Wasser einige Stunden lang kocht. (Weisssud), wobei etwas Zinn durch die Weinsäure gelöst wird. Die Messingnadeln und das metallische Zinn bilden eine galvanische Kette, das gelöste Zinn wird hierdurch abgeschieden und lagert sich auf dem Messing ab.

Verzinnen von Eisen.

Zur Verzinnung von Eisen und anderen Metallen, z. B. von Haken, Nägeln u. s. w. taucht man diese in eine kochende Lösung von Zinnsalz und Ammoniakalaun in Wasser und schlägt durch Zusatz von Zinnspänen das Zinn auf die Metalle nieder. Gusseisen lässt sich verzinnen, wenn man diesem die Eigenschaften des Stab- oder Schmiedeisens ertheilt. Zu diesem Zwecke wird es mit Stoffen, z. B. Eisenoxyd in Kästen geglüht, welche den Kohlenstoff des Roheisens aufnehmen, gebeizt und dann verzinnt. Die Verzinnung von Eisendrähten geschieht auf dieselbe Weise wie bei der Verzinkung (Durchziehen). Man benutzt sie zu Geweben und zur Anfertigung künstlicher Blumen.

## Gewinnung des Zinns.

Gewinnung des Zinns.

Der Zinnstein ist das einzige Zinnerz, aus dem das Zinn gewonnen wird, und enthält ausser Zinnoxyd, auch noch Schwefel, Arsen, Eisen, Kupfer und andere Metalle. Das Erz wird zuerst durch Pochen und Schlämmen von der anhängenden Bergart befreit und hierauf in Flammenöfen Fig. 115 geröstet. Die Flamme bestreicht von dem Roste a aus die Herdsohle b, auf welche das in dem Raume f ge-

Fig. 115.



trocknete Erz, durch die Oeffnung c eingebracht und während der Röstung im Arbeitsraume d mittelst Krücken umgewendet wird. Bei der Röstung wird der Zinnstein nicht verändert, wohl aber die beigemengten Schwefel- und Arsenmetalle, welche sich alsdann durch weiteres Schlämmen zum grössten Theil entfernen lassen. Die beim Rösten entweichende arsenige Säure (weisser Arsenik) wird in der an dem Ofen angebrachten Kammer e aufgefangen.

Das geröstete Erz wird hierauf in einem kleinen Schachtofen mit Flugstaubkammern k k k Fig. 116, mit abwechselnden Schichten Kohle in den Schacht b eingetragen und mittelst eines durch die Formöffnung e eingebrachten Gebläses verschmolzen. Der Schacht ruht auf einem Mauerwerke von Gneiss und seine Wände c d f sind aus Granit gebaut. Das Zinnoxyd wird durch die Kohle reducirt, während das metallische Zinn, sowie die Schlacke, durch die Oeffnung g in den Vortiegel h abfliessen. Die über dem Metall schwimmende Schlacke wird abgezogen, das geschmolzene Zinn durch den Kanal in den eisernen Kessel i abgestochen und in Blöcke (Blockzinn) gegossen.

Fig. 116.



Der sogenannte aufgeschwemmte Zinnstein (Seifenzinn, Stromzinn) besteht fast aus reinem Zinnoxyd, wird unmittelbar in dem Schachtofen mit Kohle geschmolzen, liefert das reinste Zinn und kommt als solches unter dem Namen Banka-, Malakka-, englisches Zinn in den Handel.

Das käufliche Zinn enthält immer kleine Mengen von Arsen, Eisen und andere Metalle, von denen das Zinn durch wiederholtes Umschmelzen (Saigerprozess) befreit wird.

## Titan. Ti.

Das Titan gehört zu den ziemlich selten vorkommenden Metallen. Es findet sich in der Natur nie gediegen, dagegen mit Sauerstoff verbunden in verschiedenen Mineralien. Vorkommen.

Das Titan ist ein dunkelgraues schweres Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft unter Funkensprühen zu Titansäure verbrennt. Eigenschaften.

Die wichtigeren Titanverbindungen sind: die Titansäure, das Zweifach-Chlortitan, das Stickstofftitan und eine früher für metallisches Titan gehaltene, zuweilen in Eisenhochöfen oder in Hochöfenschlacken in kupferrothen, krystallisirten metallglänzenden Massen vorkommende Verbindung, das Cyan-Stickstofftitan. Titanverbindungen.

Das Titan und seine Verbindungen haben in den Gewerben bis jetzt keine Anwendung gefunden.

# Wismuth. Bi.

Vorkommen. Das Wismuth ist eines der seltener vorkommenden Metalle. Es findet sich meist gediegen, auch in Verbindung mit Schwefel, seltener mit Sauerstoff verbunden.

Eigenschaften. Das Wismuth ist grauweiss mit einem Stich ins Röthliche; es besitzt ausgezeichneten Metallglanz, einen grossblättrig krystallinischen Bruch, ist ziemlich spröde, lässt sich pulvern und durch Schmelzen krystallisirt erhalten. Sein spec. Gewicht ist 9,9. Bei 264° C. (211,2° R.) schmilzt es und verflüchtigt sich in der Weissglühhitze.

An trockener Luft verändert sich das Wismuth nicht; an feuchter Luft wird es an der Oberfläche oxydirt und zeigt dann die bekannten Regenbogenfarben. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit bläulich weisser Flamme unter Verbreitung eines gelben Rauches zu Wismuthoxyd. Das Wismuth zersetzt das Wasser erst in der Weissglühhitze. Von conc. Salpetersäure wird es aufgelöst, und verbrennt im Chlorgase mit blassblauem Licht.

Gewerbliche Anwendung. Man benutzt das Wismuth zu Legirungen und zur Darstellung von Wismuthpräparaten.

### Verbindungen des Wismuths mit Sauerstoff.

Wismuth u. Sauerstoff. Das Wismuth bildet mit dem Sauerstoff drei Oxyde: Wismuthoxydul, $BiO_2$, Wismuthoxyd, $BiO_3$ und Wismuthsäure, $BiO_5$. Gewerbliches Interesse hat nur das Wismuthoxyd.

## Wismuthoxyd. $BiO_3$.

Wismuthoxyd. Das Wismuthoxyd findet sich im Mineralreiche als Wismuthocker. Künstlich dargestellt, erscheint es als hellgelbes Pulver, schmilzt in der Glühhitze und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse.

Man erhält es beim Erhitzen des Metalls an der Luft oder durch Glühen des basisch-salpetersauren Wismuthoxyds.

Wismuthoxydhydrat. In Verbindung mit Wasser bildet das Wismuthoxyd ein weisses Pulver, das Wismuthoxydhydrat. Man erhält es beim Vermischen einer Wismuthoxydsalzlösung mit Kali oder Ammoniak.

Gewerbliche Anwendung. Das Wismuthoxyd benutzt man mit Borsäure und Kieselsäure geschmolzen zu optischen Gläsern, sowie in den Porzellanfabriken zur Bereitung von Schmelzfarben.

### Verbindungen des Wismuthoxyds mit Säuren.

## Wismuthoxydsalze.

Wismuthoxydsalze. Mit Säuren bildet das Wismuthoxyd die Wismuthoxydsalze. Diese sind farblos oder weiss, die meisten werden beim Glühen zersetzt, in Wasser sind sie theils löslich, theils unlöslich. Durch viel Wasser werden sie in lösliche saure und in unlösliche basische Salze zerlegt.

Erkennung derselben. Erkannt werden sie an dem weissen Niederschlag (Wismuthoxydhydrat) den Kali und Ammoniak, wie an dem schwarzen Niederschlag (Schwefelwismuth) den Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium in den Auflösungen der Wismuthoxydsalze bewirken.

Eisen oder Zink fällen das Wismuth metallisch als schwarzes Pulver, welches vor dem Löthrohr auf Kohle zu einem Metallkorn schmilzt und gleichzeitig die Kohle mit einem gelben Anflug vom Oxyd überzieht.

## Salpetersaures Wismuthoxyd. $BiO_3, 3NO_5 + 9HO$.

Grosse farblose Krystalle, die sich in wenig Wasser, besonders auf Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, ohne Zersetzung auflösen. Man erhält dieses Salz durch Auflösen von Wismuth in Salpetersäure und Abdampfen. Salpetersaures Wismuthoxyd.

## Basisch-salpetersaures Wismuthoxyd. $BiO_3, NO_5 + 2HO$.

Perlweisses, lockeres Pulver, das unter dem Mikroskope betrachtet, in zarten seideglänzenden Schuppen oder Nadeln erscheint. Es scheidet sich ab, wenn man eine Auflösung des salpetersauren Wismuthoxyds mit einer grösseren Menge Wasser vermischt. Basisch-salpeters. Wismuthoxyd.

Man benutzt es um die Schmelzbarkeit mancher Flussmittel zu vergrössern, ferner bei der Vergoldung des Porzellans und als Malerfarbe. Endlich findet es unter den Namen Wismuthweiss, Perlweiss, Schminkweiss Anwendung als Schönheitsmittel (Schminke), da es der Haut einen angenehmen Glanz verleiht. Gewerbliche Anwendung.

### Verbindungen des Wismuths mit Chlor.

D r e i f a c h - C h l o r w i s m u t h (W i s m u t h c h l o r i d): $BiCl_3$. Weisse, körnige, leicht schmelzbare Masse. Man erhält es durch Verbrennen von Wismuth in Chlorgas. Aus der Luft zieht es leicht Wasser an und verwandelt sich in eine wasserhaltige krystallisirende Verbindung: $BiCl_3 . 2HO$. Dieselbe Verbindung erhält man auch durch Auflösen von Wismnth in Königswasser und Abdampfen. Chlorwismuth.

Die Auflösung des Wismuthchlorids erleidet auf Zusatz von Wasser eine ähnliche Zersetzung wie das salpetersaure Wismuthoxyd, wobei sich eine weisse, krystallinische Verbindung, basisches Chlorwismuth ($BiCl_3, 2BiO_3$) abscheidet, welches früher unter dem Namen Schmink- oder Perlweiss wie das basisch-salpetersaure Wismuthoxyd als Schminke und als Malerfarbe benutzt wurde.

### Verbindung des Wismuths mit Schwefel.

S c h w e f e l w i s m u t h: $BiS_3$. Das Schwefelwismuth (3fach-Schwefelwismuth) findet sich in der Natur als Wismuthglanz in metallglänzenden Krystallen von stahlgrauer oder gelblich weisser Farbe. Es lässt sich auch künstlich krystallisirt darstellen durch Schmelzen von Schwefel mit Wismuth; als braunschwarzes Pulver durch Fällen einer Wismuthoxydsalzlösung mit Schwefelwasserstoff. Schwefelwismuth.

## Legirungen des Wismuths.

Das Wismuth legirt sich mit sehr vielen Metallen und geht namentlich mit Blei und Zinn sehr leicht schmelzbare Verbindungen ein. Rose's leichtflüssiges Metall besteht aus 1 Thl. Blei, 1 Thl. Zinn, 2 Thln. Wismuth und schmilzt bei 93,75° C. (= 75° R.). Newton's Legirungen des Wismuths.

leichtflüssige Legirung schmilzt bei 94,5° C. (= 75,6° R.) und besteht aus 8 Thln. Wismuth, 3 Thln. Zinn und 5 Thln. Blei. Wood's leichtflüssige Legirung besteht aus 1 bis 2 Thln. Kadmium, 2 Thln. Zinn, 4 Thln. Blei und 7 bis 8 Thln. Wismuth und schmilzt bei 65,5 bis 71° C. (= 52,4 bis 56,8° R.). Ein neues bei 82° C. (= 65,6° R.) schmelzendes Metallgemisch von Wood, in der Farbe dem Platin ähnlich, in dünnen Platten biegsam, etwas schmidbar und von der Härte des Wismuths besteht aus 1 Thl. Kadmium, 6 Thln. Blei und 7 Thln. Wismuth. Diese Legirungen werden also schon in kockendem Wasser flüssig und werden noch schmelzbarer durch einen geringen Zusatz von Quecksilber.

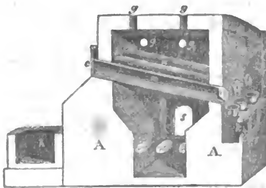
Eine Legirung von 1 Thl. Wismuth, 1 Thl. Blei und 2 Thln. Zinn wird von Zinngiessern, wie auch von Flaschnern als Schnellloth benutzt. Eine andere Legirung von 3 Thln. Blei, 2 Thl. Zinn und 5 Thln. Wismuth, die bei 91,6° C. (= 73,3° R.) schmilzt, eignet sich dazu, um Abklatsche (Clichés) von Holzschnitten, Druckformen, Stereotypen u. s. w. zu machen. Eine ähnliche Legirung von bestimmtem Schmelzpunkte hat man auch angewendet, um dem Explodiren der Dampfkessel vorzubeugen, hat aber auf die Anwendung solcher Sicherheitsventile bereits verzichtet, da sie sich nicht als zweckmässig erwiesen haben.

## Gewinnung des Wismuths.

Gewinnung des Wismuths.

Das Wismuth wird aus dem Gestein oder der Gangart, in welcher das gediegene Wismuth vorkommt, sehr einfach durch Ausschmelzen (Aussaigern) gewonnen. Die Operation wird in einem Saigerofen Fig. 117 ausgeführt. Die Wismutherze werden in gusseiserne schrägliegende Röhren a eingetragen, welche durch den Ofen A geheitzt werden, indem man durch die Heitzthür S Brennstoff auf dem Roste r anzündet, während der Zug des Ofens durch Oeffnen der Löcher g nach Willkühr vermehrt wird. Das Eintragen der Erze geschieht durch die Oeffnung c, welche während der Arbeit verschlossen bleibt. Das geschmolzene Wismuth fliesst durch eine am unteren Ende der Röhre angebrachte Oeffnung i in eiserne Töpfe o, die durch darunter befindliche Kohlen k oder von dem Feuerraum des Ofens aus erhitzt werden. In diesen Töpfen befindet sich Kohlenpulver, um das geschmolzene Metall vor Oxydation zu schützen. Nach dem Abschmelzen werden die zurückbleibenden Erze in den mit Wasser gefüllten Kasten h mit einer Krücke durch den oberen Theil der Röhren c ausgezogen und diese wieder mit neuem Erz beschickt.

Fig. 117.




Das im Handel vorkommende Wismuth enthält immer kleine Mengen von Arsen, Eisen, Nickel und andere Metalle, von denen es durch Erhitzen mit Salpeter in einem Tiegel befreit werden kann. Die fremden Metalle, sowie auch ein Theil des Wismuths oxydiren sich hierbei durch den Sauerstoff des Salpeters, während das reine geschmolzene Wismuthmetall sich auf dem Boden des Tiegels ansammelt.

Chemisch reines Wismuth erhält man durch Reduction des basisch-salpetersauren Wismuthoxyds mittelst Kohle.

## Antimon. Sb.

Das Antimon findet sich in der Natur höchst selten gediegen; am häufigsten in Verbindung mit Schwefel und auch mit Sauerstoff. Vorkommen.

Das Antimon ist silberweiss, etwas bläulich, stark glänzend, sehr spröde, lässt sich pulvern und besitzt ein krystallinisch blättriges Gefüge. Sein spec. Gewicht ist 6,8. Es schmilzt bei 425° C. (= 340° R.), krystallisirt beim Erstarren, und verdampft in sehr hoher Temperatur. Eigenschaften.

An der Luft erleidet das Antimon bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung, verbrennt aber beim starken Erhitzten mit weisser Flamme zu Antimonoxyd unter Verbreitung eines weissen Rauches.

Concentrirte Chlorwasserstoffsäure und verdünnte Schwefelsäure lösen das Antimon nicht auf; von conc. Schwefelsäure wird es beim Kochen unter Entwickelung von schwefliger Säure angegriffen; Salpetersäure verwandelt es in ein weisses, unlösliches Pulver; von Königswasser wird es gelöst. Im feingepulverten Zustande verbrennt es im Chlorgase mit grossem Glanze.

Das Antimon dient zur Herstellung verschiedener Metalllegirungen, und wird im Allgemeinen benutzt um Zinn und Blei eine grössere Härte, und letzterem zugleich einen grösseren Glanz zu geben. Im fein zertheilten Zustande, durch Fällung einer Antimonlösung mittelst Zink (s. Antimonoxydsalze) kommt es unter dem Namen Eisenschwarz vor und dient zum Bronciren von Gypsfiguren, wodurch diese ein dem blanken Stahl ähnliches Ansehen erhalten. Gewerbliche Anwendung.

### Verbindungen des Antimons mit Sauerstoff.

Mit Sauerstoff bildet das Antimon zwei Verbindungen, das Antimonoxyd ($SbO_3$) und die Antimonsäure ($SbO_5$). Antimon u. Sauerstoff.

## Antimonoxyd. $SbO_3$.

Das Antimonoxyd findet sich in der Natur in glänzenden Krystallen von weisser bis graulichweisser Farbe, als Weisspiessglanzerz oder Antimonblüthe. Auf künstlichem Wege erhält man es in glänzenden Krystallnadeln (Atimonblumen) durch Verbrennen des Antimons an der Luft; als krystallinisches weisses Pulver durch Zersetzung von Dreifach-Clorantimon mit kohlensaurem Natron. Antimonoxyd.

In der Rothglühhitze schmilzt es, und sublimirt bei abgehaltener Luft in höherer Temperatur. Bei Luftzutritt erhitzt, nimmt es leicht Sauerstoff auf und verwandelt sich in antimonsaures Antimonoxyd ($SbO_4$), eine Verbindung von Antimonoxyd mit Antimonsäure ($SbO_3$, $SbO_5$), welche früher antimonige Säure genannt wurde.

Das Antimonoxyd ist in neuer Zeit als Ersatz für Bleiweiss in Vorschlag gekommen. Gewerbliche Anwendung.

### Verbindungen des Antimonoxyds mit Säuren.

## Antimonoxydsalze.

Das Antimonoxyd bildet mit Säuren die Antimonoxydsalze. Sie Antimonoxydsalze.

sind farblos oder gelblich, haben einen metallischen Geschmack und wirken brechenerregend.

Erkennung derselben.

Erkennbar sind sie an folgendem Verhalten: Aus ihren Auflösungen fällen Kali, Natron und Ammoniak weisses Antimonoxyd, welches in einem Ueberschusse von Kali oder Natron leicht, in überschüssigem Ammoniak nicht löslich ist. Mit Schwefelwasserstoff geben sie orangefarbene, in Schwefelammonium lösliche Niederschläge. Zink oder Eisen schlagen das Antimon metallisch als schwarzes Pulver (sog. Eisenschwarz) nieder, das auf Kohle vor dem Löthrohr zusammengeschmolzen ein Metallkorn liefert und in der äusseren Flamme mit Verbreitung eines weissen Rauches verbrennt.

## Antimonsäure. $SbO_5$.

Antimonsäure.

Die wasserfreie Antimonsäure ist ein blass citronengelbes Pulver. Beim Erhitzen färbt sie sich dunkler, verliert in der Glühhitze Sauerstoff und verwandelt sich in ein weisses Pulver (antimonsaures Antimonoxyd). Erhalten wird sie beim Erhitzen von Antimonsäurehydrat, wobei dieses sein Wasser verliert.

Gewerbliche Anwendung.

Anwendung findet die Antimonsäure als gelbe Farbe in der Glas- und Porzellanmalerei.

Antimonsäurehydrat.

Antimonsäurehydrat: $SbO_5, HO$. Weisses unlösliches Pulver. Man erhält es durch Behandlung von Antimon mit Salpetersäure oder Königswasser.

Antimons. Salze.

Die Antimonsäure ist eine schwache Säure und bildet mit Basen die antimonsauren Salze.

## Antimonsaures Bleioxyd. $PbO, SbO_5$.

Antimons. Bleioxyd.

Das antimonsaure Bleioxyd erhält man durch Doppelzersetzung von Bleisalzen mit antimonsaurem Kali als weissen Niederschlag, welcher beim Erhitzen eine gelbe Farbe annimmt.

Neapelgelb.

Diese Verbindung ist der Hauptbestandtheil einer im Handel unter dem Namen Neapelgelb vorkommenden Farbe. Zur Darstellung dieser gelben Farbe mengt man 1 Thl. Brechweinstein (weinsaures Antimonoxyd-Kali) mit 2 Thln. salpetersaurem Bleioxyd und 4 Thln. Kochsalz, glüht das Gemenge einige Stunden lang bei einer zur Schmelzung desselben hinreichenden Rothglühhitze und behandelt nach dem Erkalten die geglühte Masse mit Wasser, wodurch das Kochsalz aufgelöst, während das Neapelgelb als feines Pulver zurückbleibt.

Gewerbliche Anwendung.

Das Neapelgelb findet als sehr haltbare Farbe Anwendung in der Oelmalerei und dient auch als Schmelzfarbe für Porzellan und Steingut.

### Verbindungen des Antimons mit Schwefel.

Antimon u. Schwefel.

Es sind zwei Verbindungen des Antimons mit Schwefel bekannt, nämlich: das Dreifach-Schwefelantimon (Antimonsulfür) $SbS_3$ und das Fünffach-Schwefelantimon (Antimonsulfid) $SbS_5$.

## Dreifach-Schwefelantimon. $SbS_3$.

Dreifach-Schwefelantimon.

Das Dreifach-Schwefelantimon (Antimonsulfür) kommt in der Natur meist in strahlig krystallinischen Massen von entschiedenem Metall-

glanz und dunkelgrauer Farbe unter dem Namen Antimonglanz oder Grauspiessglanzerz vor.

Es ist leicht schmelzbar, erstarrt beim Erkalten krystallinisch, rasch abgekühlt zu einer amorphen rothen Masse und verdampft in höherer Temperatur. Künstlich erhält man diese Verbindung durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Antimon; auf nassem Wege als orangegelben Niederschlag, welcher durch Erhitzen unter Wasserverlust wieder in graues Schwefelantimon übergeht, durch Zersetzung des Dreifach-Chlorantimons mittelst Schwefelwasserstoffgas.

An der Luft erhitzt, verwandelt es sich in schweflige Säure und Antimonoxyd, welches letztere, mit einem Theile unzersetztem Schwefelantimon in Verbindung tritt. Derartige Verbindungen führen die Namen: Spiessglanzglas, Spiessglanzleber, Spiessglanzsafran und das im Mineralreiche vorkommende Rothspiessglanzerz. Ein Gemenge von rothem Schwefelantimon und Antimonoxyd ist der sog. Mineralkermes der Apotheken.

Gewerbliche Anwendung.

Das Schwefelantimon dient zur Gewinnung des Antimons, zur Darstellung der verschiedenen Antimonpräparate, in der Feuerwerkerei zur Erzeugung weisser Flammen, als Zusatz bei der Anfertigung von Bleistiften, Reibzündhölzchen und Zündmassen, und statt des Schwefelarsens als Reductionsmittel des Indigos in der Kattundruckerei.

Antimonzinnober.

Antimonzinnober. Diese schön rothe Verbindung, von gleicher Zusammensetzung wie das natürlich vorkommende Rothspiessglanzerz ($SbO_3$, $2SbS_3$) erhält man durch Erwärmen einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron und Dreifach-Chlorantimon.

Der Antimonzinnober wird als Malerfarbe benutzt.

## Fünffach-Schwefelantimon. $SbS_5$.

Fünffach-Schwefelantimon.

Das Fünffach-Schwefelantimon (Antimonsulfid), der sogenannte Goldschwefel, stellt ein schön orangerothes Pulver dar. Man erhält diese Verbindung durch Fällung des Fünffach-Chlorantimons mit Schwefelwasserstoff, oder durch Zersetzung des 5fach-Schwefelantimon-Natriums ($3NaS$, $SbS_5 + 18HO$) mit einer Säure. Diese letztere Verbindung (Schlippe'sches Salz) wird in schönen, fast farblosen Krystallen erhalten, wenn man 3fach-Schwefelantimon mit Natronlauge und Schwefel kocht, und die Lösung erkalten lässt.

Anwendung.

Der Goldschwefel findet Anwendung als Malerfarbe; am häufigsten aber in der Heilkunde.

### Verbindungen des Antimons mit Chlor.

Antimon u. Chlor.

Das Antimon bildet mit dem Chlor zwei Verbindungen, das Dreifach-Chlorantimon (Antimonchlorür) $SbCl_3$ und das Fünffach-Chlorantimon (Antimonchlorid) $SbCl_5$. Von diesen Verbindungen findet blos das erstere gewerbliche Anwendung.

## Dreifach-Chlorantimon. $SbCl_3$.

Dreifach-Chlorantimon.

Das Dreifach-Chlorantimon oder Antimonchlorür, auch Antimonbutter genannt, ist eine weisse, krystallinische Masse von weicher butterartiger Consistenz.

An der Luft zerfliesst es zu einer trüben Flüssigkeit, welche auf

Zusatz einer grösseren Menge Wasser ein weisses Pulver abscheidet, das unter dem Namen Algarothpulver ($SbCl_3$, $5SbO_3$) früher in der Heilkunde angewendet wurde. Ein Zusatz von Weinsäure oder Salzsäure verhindert die Fällung des weissen Pulvers und ermöglicht die Verdünnung mit Wasser.

Man erhält das Dreifach-Chlorantimon in Auflösung, wenn man Schwefelantimon in Chlorwasserstoffsäure löst. Wird die überschüssige Säure durch Abdampfen in einer Retorte entfernt, so kann der butterartige Rückstand bei stärkerer Hitze destillirt und das Dreifach-Chlorantimon in einer neuen Vorlage aufgefangen werden.

Gewerbliche Anwendung. Das Dreifach-Chlorantimon wird in Lösung benutzt zur Darstellung des Oxyds und des Antimonzinnobers. Mit Baumöl und Salpetersäure versetzt, dient es zum Brüniren von Eisen- und Stahlwaaren, namentlich der Gewehrläufe und Stahlkanonen um diesen eine bronceartige Farbe, welche von einem dünnen Ueberzug von metallischem Antimon und Eisenoxyd herrührt, zu ertheilen und sie vor Rost zu schützen.

## Legirungen des Antimons.

Legirungen des Antimons. Das Antimon bildet mit den meisten Metallen Legirungen, von denen sich namentlich die mit Zinn durch ihre silberweisse Farbe und ihren grossen Glanz auszeichnen.

Britanniametall. Eine Legirung von 1 Thl. Antimon und 10 Thln. Zinn; ferner Legirungen von Kupfer, Zinn und Antimon, oder von Kupfer, Zinn, Zink und Antimon, oder von Kupfer, Zinn, Antimon und Wismuth werden unter dem Namen Britanniametall zu Löffeln, Leuchtern, Zuckerdosen, Kaffee- und Theekannen verarbeitet.

Als Ersatz des Neusilbers benützt man eine neue Legirung aus 875 Thln. Bancazinn, 55 Thln. Nickel, 50 Thln. Antimon und 20 Thln. Wismuth. Diese Legirung besitzt eine schön weisse Farbe und wiedersteht den Einwirkungen der Pflanzensäuren vollständig.

Schriftgiessermetall. Die Buchdruckerlettern (Schriftgiessermetall) bestehen aus 1 Thl. Antimon, und 4 Thln. Blei, ausserdem zuweilen noch aus etwas Kupfer.

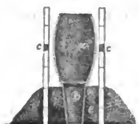
Legirungen von Zinn und Antimon liefern Lagermetall für Locomotiven, Eisenbahnwagen und für Spindeln; Antimon, Blei und Zink ein graues Zapfenlagermetall und zu Zahnrädern; Zinn, Blei, Wismuth und Antimon Queens Metall und ein Metall zum Abklatschen von Perrotinedruckformen; Kupfer, Zinn und Antimon Metal d'Alger, Lagermetall, Lagerfuttermetall, zu Ventilkugeln und zu Dampfpfeifen; Kupfer, Blei und Antimon ein Spiegelmetall zur Herstellung von Hohlspiegeln; Kupfer, Zinn, Antimon und Wismuth, Pewter. Eine Legirung aus 8 Thln. Zinn, 2 Thln. Antimon und 1 Thl. Kupfer liefert einen Weissguss, der sich besonders für Lager der Rad- und Schraubenwellen auf Schiffen eignet und ausserdem eine ausgedehnte Anwendung zur Reparatur ausgelaufener metallener Lagerpfannen findet. Eine vorzügliche Legirung aus 5 Thln. Kupfer, 10 Thln. Antimon und 85 Thln. Zinn dient für die Zapfenlager der Maschinen.

## Gewinnung des Antimons.

Gewinnung des Antimons. Das Antimon wird aus dem natürlich vorkommenden Grauspiessglanzerz gewonnen, indem man zuerst das Schwefelantimon von dem beigemengten Gestein durch Ausschmelzen trennt. Das Ausschmelzen

geschieht in einigen Gegenden in Tiegeln a Fig. 118, die zwischen Mauerwänden cc stehend, erhitzt werden. Das geschmolzene Schwefelantimon fliesst durch den durchlöcherten Boden der oberen Tiegel in kleinere Tiegel b, welche mit heissem Sande umgeben sind, erstarrt in diesen zu einer Masse und kommt so als roher Spiessglanz (Schwefelantimon) in Handel. An anderen Orten geschieht das Ausschmelzen auch in Flammenöfen.

Fig. 118.




Die Gewinnung des metallischen Antimons aus dem Schwefelantimon kann auf zwei verschiedenen Wegen geschehen.

Nach dem einen Verfahren wird das Schwefelantimon in Flammenöfen geröstet und dadurch in eine Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon verwandelt. Das Röstprodukt wird mit Kohle und kohlensaurem Natron gemengt und in Tiegeln einer Rothglühhitze ausgesetzt. Hierbei wird das Antimonoxyd in Antimon übergeführt, das unzersetzte Schwefelantimon aber durch das kohlensaure Natron in Oxyd verwandelt, und dieses durch die Kohle ebenfalls reducirt. Das geschmolzene Antimon sammelt sich unter einer auf demselben schwimmenden, aus Schwefelantimon und Antimonoxyd bestehenden Schlacke, auf dem Boden des Tiegels, und erstarrt.

Nach dem anderen Verfahren geschieht die Gewinnung des Antimons durch Zusammenschmelzen von Eisen und Schwefelantimon. Dieses Verfahren beruht auf der Zersetzung des letzteren durch Eisen unter Bildung von Schwefeleisen und Ausscheidung von eisenhaltigem Antimon.

In neuerer Zeit stellt man auch Antimon aus dem in der Natur vorkommenden Weissspiessglanzerze dar.

Das käufliche Antimon ist selten rein, sondern enthält immer geringe Mengen von Eisen, Kupfer, Blei, Arsen und Schwefel; es muss deshalb durch Schmelzen mit Salpeter, oder durch mehrmaliges Umschmelzen mit kohlensaurem Natron unter Zusatz von etwas Schwefelantimon, wodurch die fremden Metalle in die Schlacke übergeführt, von seinen Verunreinigungen befreit werden.

## Uran. U.

Das Uran ist ein sehr seltenes Metall. Gediegen findet man es in der Natur nicht, und auch seine Verbindungen gehören zu den Seltenheiten. Vorkommen.

Hartes, etwas dehnbares Metall. In seiner Farbe und seinem Glanze dem Nickel oder Eisen ähnlich; in feinzertheiltem Zustande ein schwarzes Pulver. An der Luft läuft es gelblich an, verbrennt beim Erhitzen zu Oxyd und löst sich in verdünnten Säuren unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf. Eigenschaften.

Man erhält das Uran durch Glühen von Chloruran mit Kalium oder Aluminium. Darstellung.

### Verbindungen des Urans.

Uranoxydul: UO. Rothes, metallglänzendes, krystallinisches Pulver. Man erhält es beim Glühen von oxalsaurem Uranoxyd. Sein Hydrat ist braun, löst sich leicht in verdünnten Säuren mit grüner Farbe und bildet damit grün oder grünweiss gefärbte Salze. Uranoxydul.

Die Uranoxydulsalze werden durch den Sauerstoff der Luft in Oxydsalze verwandelt. Aus ihren Lösungen fällen Alkalien braunes Uranoxydulhydrat; Schwefelammonium, schwarzes Schwefeluran.

Gewerbliche Anwendung. Das Uranoxydul färbt Glasflüsse beim Schmelzen schwarz. Es finder daher zur Hervorbringung einer schwarzen Farbe in der Porzellanmalerei Anwendung.

Uranoxyd. Uranoxyd: $U_2O_3$. Das wasserfreie Uranoxyd ist ein röthlich gelbes Pulver. Erhalten wird es durch Erhitzen von salpetersaurem Uranoxyd oder beim Erwärmen von Uranoxydhydrat. Sein Hydrat findet sich in der Natur unter dem Namen Uranocker, und ist ein sehr schön gelbes Pulver. Durch starkes Erhitzen verliert es sein Wasser und verwandelt sich unter Entwickelung von Sauerstoff in grünes Uranoxyduloxyd ($U_3O_4$), eine Verbindung, die sich in der Natur im unreinen Zustande unter dem Namen Pechblende vorfindet.

Mit den Säuren bildet das Uranoxyd schön gelb gefärbte Salze. Die Uranoxydsalze werden aus ihren Lösungen durch Alkalien gelb gefällt, Verbindungen von Uranoxyd mit dem vorhandenen Alkali. Im Handel findet sich eine solche Verbindung unter dem Namen Urangelb und ist Uranoxyd-Natron: $NaO, 2U_2O_3 + xHO$.

Gewerbl. Anwendung. Das Uranoxyd und namentlich das Urangelb (Uranoxydnatron) färben Glasflüsse beim Schmelzen gelb, etwas grünlich schillernd; sie werden daher in der Glasfabrikation, bei der Glas- und Porzellanmalerei angewendet. Das salpetersaure Uranoxyd findet Anwendung in der Photographie.

Chloruran. Einfach-Chloruran: UCl (Uranchlorür). Glänzende Krystalle, von dunkelgrüner Farbe. Man erhält es durch Glühen eines Gemenges von Uranoxyd und Kohle, im Chlorgas.

Es dient zur Darstellung des metallischen Urans.

## Wolfram. W.

Vorkommen. Das Wolfram findet sich in der Natur spärlich und nie gediegen, sondern als Wolframsäure in Verbindung mit Basen in einigen Mineralien.

Eigenschaften. Es ist ein stahlgraues, hartes, sprödes, sehr schwer schmelzendes Metall. Sein spec. Gewicht beträgt 17,4. An der Luft wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert, verbrennt aber beim Glühen zu Wolframsäure.

Darstellung. Man gewinnt es durch Reduction von Wolframsäure bei heftigem Glühen mit Kohle oder Wasserstoff.

Anwendung. Das Wolfram findet Anwendung bei der Fabrikation des Stahls (Wolframstahl) indem es diesem, ohne Beeinträchtigung seiner übrigen Eigenschaften, eine bedeutende Härte verleiht.

### Verbindungen des Wolframs.

Wolframsäure. Wolframsäure: $WO_3$. Schön gelbes Pulver. Dargestellt wird sie durch Behandlung von feingepulvertem Wolfram-Mineral (ein unter dem Namen Wolfram in der Natur vorkommendes aus Wolframsäure, Eisenoxydul und Manganoxydul bestehendes Mineral) mit Chlorwasserstoffsäure in der Wärme. Hierbei werden Eisenoxydul und Manganoxydul gelöst, während Wolframsäure sich ausscheidet.

Anwendung. Anwendung findet die Wolframsäure als Malerfarbe.

Die Wolframsäure bildet mit Basen die wolframsauren Salze, aus deren Lösungen durch Säuren die Wolframsäure gefällt wird. Wolframsaure Salze.

Wolframsaures Kali: $KO, WO_3 + 5HO$. Farblose Krystalle. Man erhält es durch Auflösen von Wolframsäure in Kalilauge und Abdampfen zur Krystallisation. Es dient zur Darstellung einer violetten Broncefarbe. Wolframsaures Kali.

Wolframsaures Natron: $NaO, WO_3 + 2HO$. Es wird in farblosen Krystallen auf ähnliche Weise wie das Kalisalz erhalten. Wolframsaures Natron.

Anwendung findet das wolframsaure Natron anstatt des Zinnsalzes in den Färbereien und Druckereien. In Manufacturen und Wäschereien wird es angewendet für Fabrikate, welche gebügelt werden müssen, z. B. für fertige Kleider, so wie für baumwollene und leinene, leicht feuerfangende Stoffe aller Art um diese vor Entflammung zu schützen (s. auch schwefels. Ammoniak S. 169). Zu diesem Behufe werden die Stoffe vorher gestärkt, gebläut und nachdem sie oberflächlich getrocknet in eine Auflösung dieses Salzes getaucht, ausgedrückt und gebügelt. Ein Präparat, welches in England unter dem Namen (Lady's Life preserver) verkauft wird, besteht hauptsächlich aus wolframsaurem Natron und wird zu obigem Zwecke in 6 Thln. Wasser aufgelöst. Auch dient es zur Darstellung einer röthlichen Broncefarbe. Gewerbliche Anwendung.

Wolframblau, (wolframsaures Wolframoxyd $WO_2, WO_3$). Man erhält es als blaues Pulver, wenn man wolframsaures Ammoniak bei Ausschluss der Luft erhitzt. Anwendung findet es als Malerfarbe. Wolframblau.

Wolframbronce. Die Wolframbroncefarben sind wolframsaures Wolframoxyd-Kali oder Natron. Man erhält sie, wenn man wolframsaures Kali oder Natron schmilzt, bis zur sauren Reaction Wolframsäure zusetzt, sodann Zinn zufügt, bis die Säure wieder neutralisirt ist und die Masse pulvert. Das Kalisalz gibt eine violette, das entsprechende Natronsalz eine röthliche Broncefarbe. Wolframbronce.

## Molybdän. Mo.

Das Molybdän gehört zu den seltenen Metallen. Man findet es in der Natur nicht gediegen, sondern vorzugsweise in Verbindung mit Schwefel (Molybdänglanz) und ausserdem als molybdänsaures Bleioxyd (Gelbbleierz). Vorkommen.

Das Molybdän ist ein silberweisses, stark glänzendes, hartes, schwer schmelzbares Metall. Spec. Gewicht 8,6. An der Luft verliert es seinen Glanz und verbrennt beim Glühen an der Luft zu Molybdänsäure. In Salpetersäure ist es löslich. Eigenschaften.

Man erhält das Molybdän am besten aus seinen Verbindungen mit Sauerstoff durch Reduction mittelst Kohle oder Wasserstoff in der Glühhitze. Darstellung.

### Verbindungen des Molybdäns.

Das Molybdän bildet mit Sauerstoff drei Oxyde, von denen die Molybdänsäure gewerbliche Anwendung findet.

Molybdänsäure: $MoO_3$. Weisses, krystallinisches, starkglänzendes, in Wasser kaum lösliches Pulver, oder zarte weisse Blättchen. Sie schmilzt in der Glühhitze und verflüchtigt sich in offenen Gefässen als weisser Rauch. Molybdänsäure.

Man stellt die Molybdänsäure durch Auflösen von Molybdän in Salpetersäure und Eindampfen der Lösung zur Trockene, oder durch Erhitzen von molybdänsaurem Ammoniak in einem offenen Tiegel

dar, wobei Ammoniak entweicht und Molybdänsäure zurückbleibt. Fabrikmässig wird die Säure aus dem Gelbbleierze dargestellt, indem man dieses mit conc. Schwefelsäure in der Wärme zersetzt, die blaugefärbte Masse mit Wasser auswäscht, die von dem gebildeten schwefelsauren Bleioxyd getrennte blaue Flüssigkeit mit Salpetersäure bis zur Entfärbung versetzt und abdampft bis Schwefelsäuredämpfe sich zeigen, wobei die Molybdänsäure sich ausscheidet, die anfangs mit reinem und später mit salpetersäurehaltigem Wasser ausgewaschen wird.

Gewerbliche Anwendung. Anwendung findet die Molybdänsäure zum Färben der Seide, Baumwolle, und zur Darstellung molybdänsaurer Salze.

Molybdänsaure Salze. Die Molybdänsäure bildet mit den Basen die molybdänsauren Salze, von denen folgende zu erwähnen sind.

Molybdänsaures Ammoniak. Molybdänsaures Ammoniak: $NH_4O$, $MoO_3$. Das molybdänsaure Ammoniak wird in Lösung erhalten durch Behandeln von geröstetem Molybdänglanz (Schwefelmolybdän) mit Ammoniakflüssigkeit. Wird die Lösung abgedampft, so entweicht ein Theil Ammoniak und es krystallisirt beim Erkalten 2fach-molybdänsaures Ammoniak ($NH_4O$, $2MoO_3 + HO$) in grossen, farblosen Krystallen.

Gewerbliche Anwendung. Das molybdänsaure Ammoniak findet Anwendung in der Färberei, zur Darstellung der Molybdänsäure, des Molybdänblau, und als ein sehr empfindliches Reagens auf Phosphorsäure.

Molybdänsaures Bleioxyd. Molybdänsaures Bleioxyd: $PbO$, $MoO_3$. Dieses Salz kommt in der Natur in schön gelben Krystallen als Gelbbleierz vor. Man benutzt es zur Darstellung der Molybdänsäure.

Molybdänblau. Molybdän-Blau (molybdänsaures Molybdänoxyd, $MoO_2$, $4MoO_3$). Die unter dem Namen Molybdänblau vorkommende Verbindung von Molybdänsäure mit Molybdänoxyd wird am besten in fester Form erhalten, wenn man eine Auflösung von Molybdänchlorid mit einer conc. Auflösung von molybdänsaurem Ammoniak versetzt. Eine Lösung von Molybdänsäure in Salzsäure ($MoCl$) wird durch metallisches Zink oder Zinn anfangs blau gefärbt und rührt von der Bildung von molybdänsaurem Molybdänoxyd her.

Blauer Carmin. Die früher unter dem Namen blauer Carmin bekannte blaue Farbe ist ein Gemenge von molybdänsaurem Molybdänoxyd und molybdänsaurem Zinnoxyd. Man erhält sie, indem man eine Auflösung von Molybdänsäure mit einer Chlorzinnlösung versetzt, wobei ein Theil der Säure reducirt wird.

Diese blaue Farbe ist in der Färberei angewendet worden, und lässt sich mittelst Zinnsalz als Beize zum Blaufärben der Wolle und Seide benutzen.

Mit Chlor und Schwefel geht das Molybdän auch Verbindungen in verschiedenen Verhältnissen ein, von denen das Zweifach-Schwefelmolybdän in der Natur unter dem Namen Molybdänglanz (Wasserblei) als das verbreiteste Molybdänerz krystallisirt von bleigrauer Farbe sich vorfindet.

## Vanadin. V.

Vanadin. Das Vanadin oder Vanad findet sich sehr selten als vanadinsaures Bleioxyd im Vanadinbleierz und als vanadinsaures Kupferoxyd im Vanadinkupfererz, sowie in einigen Eisenerzen. Das Vanadinmetall ist eine lichtgraue, krystallinische Masse.

Mit Sauerstoff bildet es drei Oxyde. Die Vanadinsäure ist ein rostgelbes Pulver und bildet mit Basen farblose, gelbe oder gelbrothe Salze.

# B. Edle Metalle.

## Quecksilber. Hg.

Das Quecksilber findet sich in der Natur nur selten gediegen (Jungfernquecksilber), reichlicher in Verbindung mit Schwefel, als Zinnober. Vorkommen.

Das Quecksilber besitzt eine silberweisse Farbe, ausgezeichneten Metallglanz, ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und erstarrt bei — 40° C. (= 32° R.) zu einer dehnbaren Metallmasse. Sein spec. Gewicht beträgt 13,5, ist also $13^1/_2$ mal schwerer als Wasser. Es verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur, in ansehnlicher Menge beim Kochen von Wasser mit Quecksilber; siedet bei 360° C. (= 288° R.) und lässt sich destilliren. Der Quecksilberdampf äussert auf die Gesundheit sehr nachtheilige Folgen, unter denen namentlich Barometermacher, Spiegelbeleger u. s. w. zu leiden haben, die mit diesem Metall häufig umgehen oder den Dämpfen desselben ausgesetzt sind. Reines Quecksilber fliesst über Glas ohne eine Spur zu hinterlassen; enthält es aber fremde Metalle, so hinterlässt es auf dem Glase eine graue Haut und bildet einen sogenannten Schweif. Eigenschaften.

Im reinen Zustande bleibt das Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unverändert, überzieht sich aber mit einer grauen Haut, wenn dasselbe durch fremde Metalle verunreinigt ist. Erhitzt man es längere Zeit unter Zutritt von Luft, so bedeckt es sich allmälig mit glänzend rothen Krystallen von Quecksilberoxyd. Chlorwasserstoffsäure und verdünnte Schwefelsäure greifen es nicht an; von conc. Schwefelsäure wird es erst beim Erwärmen, dagegen von Salpetersäure schon in der Kälte gelöst.

Das Quecksilber dient zur Feuervergoldung, zum Spiegelbelegen, zur Scheidung des Goldes und Silbers aus ihren Erzen, zum Auffangen von Gasen, welche von Wasser absorbirt werden, und zur Darstellung einer grossen Reihe gewerblich wichtiger Präparate; ferner zur Anfertigung von Barometer und Thermometer. Gewerbliche Anwendung.

### Verbindungen des Quecksilbers mit Sauerstoff.

Mit dem Sauerstoff verbindet sich das Quecksilber in zwei Verhältnissen, zu Quecksilberoxydul ($Hg_2O$) und zu Quecksilberoxyd ($HgO$). Quecksilber u. Sauerstoff.

## Quecksilberoxydul. $Hg_2O$.

Quecksilberoxydul. Das Quecksilberoxydul ist ein schwarzes Pulver. Durch Reiben in einem Mörser, durch gelindes Erwärmen und unter dem Einflusse des Sonnenlichtes zerfällt es in metallisches Quecksilber und Quecksilberoxyd.

Man erhält es durch Fällung einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Kali.

### Verbindungen des Quecksilberoxyduls mit Säuren.

## Quecksilberoxydulsalze.

Quecksilberoxydulsalze. Mit den Säuren bildet das Quecksilberoxydul Salze. Die neutralen Salze sind meist farblos, wenn die Säure farblos ist, die basischen gelb; alle sind heftige Gifte.

Erkennung derselben. Erkannt werden sie in ihren Auflösungen an folgendem Verhalten: Kali, Natron oder Ammoniak bewirken einen schwarzen Niederschlag (Quecksilberoxydul), welcher bei gelindem Erwärmen metallische Quecksilberkügelchen erkennen lässt; Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium bewirken einen schwarzen Niederschlag (Halb-Schwefelquecksilber); Chlorwasserstoffsäure oder lösliche Chlormetalle schlagen ein blendendweisses Pulver nieder (Halb-Chlorquecksilber); Jodkalium erzeugt einen grünlich gelben im Ueberschuss löslichen Niederschlag (Halb-Jodquecksilber).

Metallisches Eisen, Zink oder Kupfer scheiden das Quecksilber metallisch ab. Reibt man den Metallüberzug auf blankem Kupferblech mit Papier, so erscheint er metallglänzend, verschwindet aber beim Erhitzen.

## Salpetersaures Quecksilberoxydul. $Hg_2O, NO_5 + 2HO$.

Salpetersaures Quecksilberoxydul. Grosse, wasserhelle Krystalle. Von wenig Wasser werden sie unverändert gelöst, zerfallen aber beim Behandeln mit viel Wasser in ein lösliches saures, und in ein gelbes, unlösliches basisches Salz.

Das salpetersaure Qecksilberoxydul erhält man durch Behandlung von Qecksilber mit verdünnter Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur; da beim Erwärmen sich basische Salze bilden.

Gewerbliche Anwendung. Eine Lösung von Quecksilber in Salpetersäure (salpetersaures Quecksilberoxydul) benutzt man als Beize der Haare bei der Hutfabrikation (Secretage), und als sogenanntes Quickwasser bei der Feuervergoldung und Feuerversilberung.

Chromsaures Quecksilberoxydul. Chromsaures Quecksilberoxydul: $Hg_2O, CrO_3$. Dieses Salz erhält man als rothes Pulver durch Vermischen der Lösungen von chromsaurem Kali und salpetersaurem Quecksilberoxydul. Beim Erhitzen wird es zerlegt und dient zur Darstellung des Chromoxyds, das sich durch besonders schöne Färbung auszeichnet.

## Quecksilberoxyd. $HgO$.

Quecksilberoxyd. Das Quecksilberoxyd stellt ein glänzend rothes, krystallinisches Pulver, oder krystallinisch körnige Massen dar, die beim Zerreiben ein orangegelbes, mattes Pulver liefern. Beim Erhitzen nimmt es vorüber-

gehend eine dunklere Farbe an und zerfällt in der Glühhitze in Sauerstoff und metallisches Quecksilber. Hierauf gründet sich die Darstellung des Sauerstoffgases aus Quecksilberoxyd (s. S. 14).

Das Quecksilberoxyd bildet sich durch längeres Erhitzen des Quecksilbers an der Luft, wird aber vortheilhafter dargestellt durch mässiges Erhitzen von salpetersaurem Quecksilberoxyd. Auf nassem Wege erhält man es als gelbes Pulver; durch Zersetzung einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Kali.

### Verbindungen des Quecksilberoxyds mit Säuren.

## Quecksilberoxydsalze.

Mit den Säuren bildet das Quecksilberoxyd (Salze, die heftige Gifte sind. Die neutralen Quecksilberoxydsalze sind farblos, wenn die Säuren ungefärbt sind; die basischen besitzen eine gelbe Farbe. Quecksilberoxydsalze.

Erkennbar sind die Quecksilberoxydsalze in Lösung an folgenden Reactionen: Kali oder Natron im Ueberschuss zugesetzt, bewirken einen gelben Niederschlag (Quecksilberoxyd); Ammoniak einen weissen, kohlensaures Kali oder Natron einen rothbraunen Niederschlag. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium bewirken bei geringem Zusatze einen weissen, bei stärkerem einen orangegelben bis braunrothen, im Ueberschuss zugesetzt, einen schwarzen Niederschlag (Schwefelquecksilber). Jodkalium fällt rothes Jodquecksilber, das sowohl in einem Ueberschuss von Jodkalium, als auch in überschüssigem Quecksilberoxydsalz löslich ist. Chlorwasserstoffsäure und lösliche Chlormetalle geben mit Quecksilberoxydsalzen keine Niederschläge (Unterschied von den Oxydulsalzen). Zu metallischem Kupfer verhalten sie sich wie die Oxydulsalze. Erkennung derselben.

Alle Quecksilberverbindungen lassen sich daran erkennen, dass sie mit kohlensaurem Natron gemengt und in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, einen grauen Anflug im kalten Ende der Röhre geben, der beim Reiben mit einem Glasstab zu metallischen Quecksilberkügelchen sich vereinigen lässt.

## Salpetersaures Quecksilberoxyd. $HgO, NO_5 + 8HO$.

Grosse, farblose Krystalle. Man erhält sie durch Auflösen von Quecksilber in überschüssiger, bis zum Kochen erwärmter Salpetersäure und Erkalten der conc. Lösung auf — 15° C. (= 12° R.). Das Quecksilberoxyd bildet mit Salpetersäure auch verschiedene basische Salze, theils durch Eindampfen, theils durch Behandlung mit Wasser, bieten aber für unsere Zwecke kein Interesse. Salpetersaures Quecksilberoxyd.

Das salpetersaure Quecksilberoxyd benutzt man in Auflösung wie das salpetersaure Quecksilberoxydul bei der Feuervergoldung als sog. Quickwasser und zum Beizen der Haare. Gewerbliche Anwendung.

## Schwefelsaures Quecksilberoxyd. $HgO, SO_3$.

Das schwefelsaure Quecksilberoxyd bildet eine weisse, undurchsichtige Masse. Man erhält es durch Erhitzen von Quecksilber mit überschüssiger Schwefelsäure. Im Kleinen geschieht die Darstellung in gläsernen Retorten mit Vorlagen, im Grossen nimmt man das Kochen des Quecksilbers mit Schwefelsäure in eisernen Gefässen vor. Schwefelsaures Quecksilberoxyd.

Behandelt man dieses Salz mit viel Wasser, so zerfällt es in ein lösliches saures Salz und in ein unlösliches basisches von citronengelber Farbe (mineralischer Turbith $3HgO, SO_3$).

Anwendung. Man verwendet das schwefelsaure Quecksilberoxyd zur Darstellung des Einfach-Chlorquecksilbers.

### Verbindungen des Quecksilbers mit Schwefel.

Quecksilber und Schwefel. Mit Schwefel bildet das Quecksilber zwei Verbindungen: Halb-Schwefelquecksilber, $Hg_2S$ (Quecksilbersulfür) und Einfach-Schwefelquecksilber, $HgS$ (Quecksilbersulfid).

Halb-Schwefelquecksilber. Halb-Schwefelquecksilber: $Hg_2S$. Schwarzes Pulver. Man erhält es durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine Auflösung eines Quecksilberoxydulsalzes. Beim Erhitzen wird es in metallisches Quecksilber und in Einfach-Schwefelquecksilber zersetzt.

## Einfach-Schwefelquecksilber. HgS.

Einfach-Schwefelquecksilber. Man kennt das Einfach-Schwefelquecksilber in zwei verschiedenen Gestalten; das eine ist ein schwarzes, amorphes Pulver, das andere krystallisirt von prachtvoll rother Farbe, der Zinnober.

Das schwarze Schwefelquecksilber erhält man durch Zusammenreiben von Schwefel mit Quecksilber, oder durch Fällung einer Auflösung eines Quecksilberoxydsalzes mit Schwefelwasserstoff im Ueberschuss.

Zinnober. Das rothe Schwefelquecksilber oder der Zinnober findet sich in der Natur in dunkelrothen Massen, die gepulvert ein lebhaft scharlachrothes Pulver geben.

Bei Luftzutritt erhitzt, verbrennt der Zinnober mit blauer Flamme, indem schweflige Säure entweicht und metallisches Quecksilber überdestillirt. (Quecksilbergewinnung aus natürlichem Zinnober). Von Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure wird er nicht angegriffen, dagegen von Königswasser wird er aufgelöst.

Der Zinnober wird immer künstlich und zwar auf trocknem Wege und auf nassem dargestellt.

Auf trocknem Wege erhält man Zinnober, indem man 75 Thl. Schwefel und 540 Thl. Quecksilber innig mengt, das entstandene schwarze Pulver in eisernen Gefässen bei mässigem Feuer bis zum Schmelzen erhitzt, und hierauf in irdenen, lose bedeckten Gefässen der Sublimation unterwirft. Die sublimirte Masse wird fein gemahlen und als präparirter Zinnober in den Handel gebracht, dessen Farbe dadurch erhöht werden soll, dass man zur Entfernung des etwa noch beigemengten Schwefels das feingemahlene Pulver mit erwärmter Kalilauge behandelt, oder längere Zeit mit verdünnter Salpetersäure in Berührung lässt.

Auf nassem Wege erhält man den Zinnober und zwar von ausgezeichneter Schönheit durch Einwirkung von 5fach-Schwefelkalium (Schwefelleberlösung) auf schwarzes Schwefelquecksilber, oder durch Behandlung eines Gemenges von Schwefel und Quecksilber mit Kalilauge in gelinder Wärme.

Gewerbliche Anwendung. Anwendung findet der Zinnober als Malerfarbe, zum Färben des Siegellaks, der Oblaten und zur Bereitung der rothen Druckerfarbe.

## Haloidsalze des Quecksilbers.

Halb-Chlorquecksilber: $Hg_2Cl$ (Quecksilberchlorür). Diese Verbindung findet sich in der Natur als sehr seltenes Mineral unter dem Namen Quecksilber-Hornerz. Künstlich bereitet, stellt es je nach seiner Darstellung, entweder eine krystallinische, weissliche, durchscheinende, glänzende Masse, oder ein weisses mit einem Stich ins Gelbliche, fast ganz geschmackloses Pulver dar. In Wasser ist es unlöslich, und kann durch Erhitzen ohne Zersetzung sublimirt werden. Halb-Chlorquecksilber.

Man kann es auf verschiedene Weise bereiten. Durch Sublimation wird es erhalten, indem man Einfach-Chlorquecksilber mit Quecksilber mengt und in gläsernen Kolben erhitzt, oder durch Fällung, wenn man eine verdünnte Kochsalzlösung mit einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul vermischt.

Das Halb-Chlorquecksilber, auch Calomel genannt, findet blos als Arzneimittel Anwendung.

## Einfach-Chlorquecksilber (Quecksilberchlorid). HgCl.

Das Einfach-Chlorquecksilber bildet entweder weisse, durchscheinende Massen, oder weisse, glänzende Krystalle. Es schmilzt in der Hitze und verflüchtigt sich unzersetzt. In Wasser und Weingeist ist es löslich, schmeckt scharf, ekelhaft metallisch und ist ein sehr heftig wirkendes Gift. Einfach-Chlorquecksilber.

Im Grossen stellt man es dar, durch Sublimation eines Gemenges von schwefelsaurem Quecksilberoxyd und Kochsalz. Krystallisirt wird es erhalten durch Auflösen von Quecksilber in Königswasser oder durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Chlorwasserstoffsäure.

Das Einfach-Chlorquecksilber, gewöhnlich Sublimat genannt, findet Anwendung zum Aetzen des Stahls; im Zeugdruck als Reservage für Indigo, indem man es mit Pappe aufdrückt und dadurch an der bedruckten Stelle das Eindringen des Indigos verhindert. Man benutzt es ferner zum Schutze des Holzes gegen Fäulniss und Insektenfrass namentlich der Eisenbahnschwellen, indem man diese mit einer Auflösung von Einfach-Chlorquecksilber tränkt (Kyanisiren des Holzes); zur Vertreibung der Wanzen aus Holz und Betten; zur Erhaltung ausgestopfter Thiere und endlich zur Darstellung anderer Präparate. Gewerbliche Anwendung.

Weisser Präcipitat ($NHg_2H_2Cl$). Die unter dem Namen weisser Präcipitat bekannte Verbindung ist ein weisses, leichtes, beim Erhitzen nicht schmelzendes Pulver. Man erhält es durch Fällung einer Sublimatlösung mit Ammoniak. Weisser Präcipitat.

Ausser seiner Anwendung in der Heilkunde benutzt man den sog. weissen Prätipitat zur Darstellung eines schönen Zinnobers, indem man ihn mit einer Auflösung von Schwefel in Schwefelammonium digerirt. Anwendung.

## Einfach-Jodquecksilber. HgJ.

Das Einfach-Jodquecksilber (Quecksilberjodid) kommt natürlich in geringer Menge vor und bildet künstlich bereitet, ein schön scharlachrothes Pulver. In Wasser ist es unlöslich, dagegen löslich in Weingeist; wird von einer warmen Jodkaliumlösung aufgenommen und scheidet sich beim Erkalten in schön rothen Krystallen ab. Beim Erhitzen wird es gelb, schmilzt und sublimirt in schön gelben Krystallen, Einfach-Jodquecksilber.

welche durch Berührung mit einem harten Körper augenblicklich wieder roth werden.

Man erhält es durch Fällung beim Vermischen der Lösungen von Einfach-Chlorquecksilber und Jodkalium.

Gewerbliche Anwendung. Diese Darstellungsweise benutzt man, um Holz und vegetabilisches Elfenbein durch chemische Fällung rosenroth zu färben. Als Malerfarbe und zum Zeugdruck, wozu man es zu verwenden suchte, ist es nicht tauglich, weil es am Lichte zersetzt wird und dadurch seine prachtvolle Farbe verliert.

## Legirungen des Quecksilbers oder Amalgame.

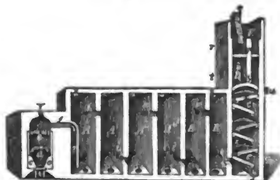
Amalgame. Das Quecksilber verbindet sich mit den meisten Metallen und bildet mit denselben die sogenannten Amalgame. Bei vorherrschendem Quecksilbergehalt sind sie flüssig oder weich, bei vorwiegendem Gehalt der anderen Metalle sind sie fest. In der Hitze werden sie unter Verflüchtigung des Quecksilbers zersetzt. Dargestellt werden die meisten Amalgame durch unmittelbares Zusammenbringen der Metalle mit Quecksilber, wobei man durch Auspressen das überschüssige Quecksilber zu entfernen sucht.

Ein Kupferamalgam (30 Thl. Kupfer und 70 Thl. Quecksilber) oder das Amalgam aus Kadmium, Zinn und Quecksilber benutzt man zum Ausfüllen hohler Zähne; eine Legirung von 70 Thln. Zinn und 30 Thln. Quecksilber dient zum Belegen der Spiegel; 80 Thle. Wismuth und 20 Thle. Quecksilber geben ein Amalgam für spiegelnde Glaskugeln; ein Amalgam aus 1 Thl. Zinn, 1 Thl. Zink und 2 Thln. Quecksilber wird für die Reibezeuge der Elektrisirmaschinen verwendet; 1 Thl. Zink und 12 Thln. Quecksilber geben ein Amalgam zur sog. falschen Vergoldung des Kupfers, indem man letzteres unter Zusatz von Weinstein und Salzsäure mit ersterem siedet. Die Amalgame von Gold und Silber dienen zur Feuervergoldung und Feuerversilberung, und bieten das grösste Interesse, da auf ihrer Bildung das Ausbringen dieser Metalle aus ihren Erzen beruht.

## Gewinnung des Quecksilbers.

Gewinnung des Quecksilbers. Das gewöhnlichste Quecksilbererz zur Gewinnung des Quecksilbers ist der Zinnober. Die Ausbringung des Quecksilbers aus seiner Schwefelverbindung beruht, wie wir bereits kennen gelernt haben, auf dem Verhalten des Zinnobers beim Erhitzen unter Luftzutritt zu verbrennen, indem schweflige Säure entweicht und metallisches Quecksilber sich verflüchtigt. Zu Idria benutzt man zu diesem Zweck einen Ofen, dessen Einrichtung Fig. 119 ersichtlich macht. Die Erze bringt man auf die durchbrochenen Gewölbe d e, wo sie von der Flamme des auf dem Rost a über dem Aschenherd b entzündeten Brennmaterials erhitzt werden, wobei die nöthige Luft durch die in dem Gemäuer cc angebrachten offenen Kanäle zugeführt wird. Die Quecksilberdämpfe gehen mit den Verbrennungsgasen durch den Kanal f und

Fig. 119.



den Mantel g in die Kammer A und gelangen durch die in den Seitenwänden befindlichen Oeffnungen h i k m in die Kammern A', A'', A''', B, B', worin das Quecksilber sich verdichtet, während die Gase in die Kammer D eintreten, von da aus durch den doppelten Schornstein s p in die Kammer E streichen und zuletzt durch den zweiten Schornstein q entweichen. Die Kammer D ist mit geneigten Brettern x und Brücken c versehen, über welche aus dem Wasserbehälter u fortwährend kaltes Wasser einfliesst und durch die Rinne y abläuft, dadurch die Kammer abkühlt und den letzten Antheil Quecksilber verdichtet. Das verdichtete Quecksilber sammelt sich in den Kapellen w w und fliesst durch eine Rinne in ein gemeinsames Behälter.

In Almaden wird die Verdichtung der Quecksilberdämpfe statt in Kammern, in birnförmigen, an beiden Enden offenen Gefässen von gebranntem Thon, sogenannten Aludeln, vorgenommen, aus denen zu Hunderten in einander gefügt, das verdichtete Quecksilber in einen gemeinsamen Behälter abfliesst.

An anderen Orten, wie in Rheinbaiern, werden die zinnoberhaltigen Erze durch entschwefelnde Zuschläge zersetzt, indem man diese Erze mit Kalk oder Eisenhammerschlag innig mengt und in eisernen Retorten oder Cylindern, deren mehrere in einem Ofen sitzen, erhitzt. Nach dem ersten Verfahren bildet sich Schwefelcalcium und schwefelsaurer Kalk, nach dem anderen Schwefeleisen, bei beiden Verfahren aber wird Quecksilber metallisch ausgeschieden, verdampft und wird in irdenen mit Wasser gefüllten Vorlagen aufgefangen.

Die Bergwerke von Almaden in Spanien, Neu-Almaden in Californien, und die von Idria in Illyrien liefern das meiste in den Gewerben verwendete Quecksilber.

Das Quecksilber des Handels ist nie vollkommen rein, sondern enthält immer geringe Mengen fremder Metalle, namentlich Blei, Zinn und Wismuth. Chemisch reines Quecksilber erhält man durch Destillation von chemisch reinem Schwefelquecksilber mit Eisenspänen oder durch Glühen von reinem Quecksilberoxyd. Das im Handel vorkommende Quecksilber reinigt man, indem man es mit verdünnter Salpetersäure in mässiger Wärme behandelt, welche die fremden Metalle oxydirt, mit diesen aber auch etwas Quecksilber auflöst, das dadurch verloren geht. Durch Waschen mit Wasser wird das zurückgebliebene Quecksilber von anhängender Salpetersäure befreit und hierauf mit Fliesspapier getrocknet.

## Silber. Ag.

Vorkommen.

Das Silber findet sich in der Natur ziemlich häufig und zwar theils in gediegenem Zustande, theils in Verbindung mit Gold, Quecksilber, Antimon, Arsen, auch mit Chlor, Brom und Jod, hauptsächlich aber als Schwefelsilber mit anderen Schwefelmetallen.

Eigenschaften.

Das Silber besitzt eine schön weisse Farbe, ausgezeichneten Metallglanz, und ist der höchsten Politur fähig. Sein spec. Gewicht ist 10,5. Es ist härter als Gold, aber weicher als Kupfer und gehört nach dem Gold zu den dehnbarsten Metallen. Es lässt sich zu sehr dünnen Blättchen (Blattsilber) ausschlagen und zu sehr feinen Drähten ausziehen. Sein Schmelzpunkt liegt ungefähr bei 1000° C. (= $800_0$ R.).

An der Luft verändert sich das Silber nicht und behält seinen Glanz; läuft aber an, wenn die Luft schwefelwasserstoffhaltig ist, indem sich auf seiner Oberfläche Schwefelsilber bildet. Beim Schmelzen

an der Luft nimmt es Sauerstoff auf und gibt denselben beim Erkalten wieder von sich, was ein Umherschleudern des Silbers zur Folge hat. Man nennt dies das Spratzen des Silbers.

Kalte Chlorwasserstoffsäure wirkt nur wenig auf Silber ein, kochende dagegen mehr, wenn es sich im feinzertheilten Zustande befindet; verdünnte Schwefelsäure greift das Silber nicht an, wird aber von kochender conc. Schwefelsäure unter Entwicklung von schwefliger Säure, und von verdünnter Salpetersäure schon bei gewöhnlicher Temperatur aufgelöst.

Gewerbliche Anwendung. Das Silber dient zur Darstellung von Blattsilber und Silberdrähten, zu Silbergeräthen, der Silberverbindungen und der Silberlegirungen, sowie zum Versilbern und Plattiren.

### Verbindungen des Silbers mit Sauerstoff.

Silber und Sauerstoff. Das Silber bildet mit Sauerstoff drei Oxyde: das Silberoxydul: $Ag_2O$, das Silberoxyd: $AgO$ und das Silberhyperoxyd: $AgO_2$. Von diesen Verbindungen verdient das Silberoxyd besondere Erwähnung.

## Silberoxyd. AgO.

Silberoxyd. Dunkelbraunes, in Wasser etwas lösliches Pulver. In der Hitze und im Sonnenlicht zerfällt es in metallisches Silber und Sauerstoff.

Man erhält das Silberoxyd durch Fällen einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit überschüssiger Kalilauge.

### Verbindungen des Silberoxyds mit Säuren.

## Silberoxydsalze.

Silberoxydsalze. Das Silberoxyd vereinigt sich mit den Säuren und bildet damit die Silberoxydsalze. Diese sind farblos, wenn die Säure ungefärbt ist, besitzen einen unangenehm metallischen Geschmack und sind sehr giftig. Am Sonnenlicht werden sie schwarz unter Abscheidung von Silber; beim Glühen verlieren sie ihre Säure, wenn diese flüchtig ist, und hinterlassen metallisches Silber.

Erkennung derselben. Erkannt werden die Silberoxydsalze an nachfolgendem Verhalten: Kali oder Natron erzeugen in ihren Auflösungen einen braunen, im Ueberschuss der Fällungsmittel unlöslichen Niederschlag (Silberoxyd); Ammoniak bewirkt denselben Niederschlag in ganz neutralen Lösungen und ist im geringsten Ueberschuss von Ammoniak leichtlöslich. Chlorwasserstoffsäure und lösliche Chlormetalle erzeugen einen weissen, käsigen Niederschlag (Chlorsilber), der unter dem Einflusse des Lichtes erst violett, dann schwarz wird, sich in Salpetersäure nicht, dagegen in Ammoniak leicht löst und aus seiner Lösung durch Säuren wieder ausgeschieden wird. Durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium werden sie schwarz gefällt (Schwefelsilber). Eisen, Zink und Kupfer scheiden metallisches Silber als krystallinisches Pulver ab.

## Salpetersaures Silberoxyd. AgO, NO5.

Salpetersaures Silberoxyd. Das salpetersaure Silberoxyd bildet grosse, farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Es schmilzt schon in mässiger Hitze und

erstarrt beim Erkalten zu einer Krystallmasse. Geschmolzen und in Form von Stängelchen gebracht, bildet es den sog. Höllenstein. Bei stärkerem Erhitzen entweicht Sauerstoffgas und das Salz verwandelt sich in salpetrigsaures Silberoxyd ($AgO, NO_3$); in der Glühhitze wird auch dieses unter Entwickelung von Sauerstoff und Stickstoff zersetzt und hinterlässt metallisches Silber. Im Sonnenlicht und bei Gegenwart organischer Stoffe wird es schwarz unter Abscheidung metallischen Silbers; daher die schwarzen, erst nach langer Zeit verschwindenden Flecke, welche salpetersaures Silberoxyd auf der Haut erzeugt *).

Eine alkalisch gemachte Silberlösung wird, wenn sie organische Stoffe enthält, dem Sonnenlicht ausgesetzt schwarz, indem sich der organische Stoff mit dem Silber verbindet, niederfällt und durch Filtriren getrennt werden kann. Dies ist ein Mittel das destillirte Wasser für photographische Zwecke von organischen Verunreinigungen zu befreien.

Man erhält das salpetersaure Silberoxyd durch Auflösen von chemisch reinem Silber in Salpetersäure und Abdampfen der Lösung zur Krystallisation. Gewöhnlich stellt man es durch Auflösen kupferhaltigen Silbers dar, indem man die salpetersaures Silber- und Kupferoxyd enthaltende Lösung zur Trockene verdampft und so lange erhitzt, bis eine vollständige Zersetzung des salpetersauren Kupferoxyds erfolgt ist, was man daran erkennt, dass eine Probe in Wasser gelöst nach dem Filtriren durch Ammoniak nicht mehr blau wird. Die erkaltete Masse wird alsdann in Wasser gelöst, das ausgeschiedene Kupferoxyd durch ein Filter getrennt und die Flüssigkeit zur Krystallisation verdampft.

Gewerbliche Anwendung.

Das salpetersaure Silberoxyd benutzt man zum Versilbern der Spiegel, zum Aetzen in Stahl, zum Schwärzen der Haare, in der Photographie und häufig auch zum Zeichnen der Leinwand. Die dazu anwendbare sogenannte chemische Zeichentinte besteht aus zwei verschiedenen Flüssigkeiten, von denen die eine, mit welcher man die zu bezeichnende Stelle bestreicht, aus kohlensaurem Natron, arabischem Gummi und destillirtem Wasser, die andere, womit man nach dem Trocknen und Glätten schreibt, aus salpetersaurem Silberoxyd, arabischem Gummi und dest. Wasser besteht. Man hat auch Vorschriften zu solchen Lösungen, die ohne Vorbereitung sogleich auf die Leinwand aufgetragen werden und verfertigt zu gleichem Zwecke auch chemische Zeichenstifte. Die Schriftzüge, welche durch die Einwirkung des Sonnenlichts rasch hervortreten, wiederstehen dem Waschen und Bleichen, lassen sich aber durch Cyankalium entfernen.

Schwefelsaures Silberoxyd.

**Schwefelsaures Silberoxyd**: $AgO, SO_3$. Kleine glänzende Krystalle, oder weisses, krystallinisches Pulver. In Wasser ist es schwerlöslich.

Man erhält es als krystallinisches Pulver durch Erhitzen von Silber mit conc. Schwefelsäure oder durch Abdampfen des salpetersauren Silberoxyds mit Schwefelsäure; in Gestalt kleiner Krystalle beim Vermischen einer kochend heissen conc. salpetersauren Silberoxydlösung mit Schwefelsäure oder schwefelsaurem Natron.

*) Silberflecken auf der Haut beseitigt man schnell durch Cyankaliumlösung oder einer Auflösung von unterschwefligsaurem Natron; oder indem man sie mit Kochsalzlösung, welcher einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt wurde, bestreicht, den Anstrich trocknen lässt, dann mit Wasser und später mit Ammoniak abwäscht.

Kohlensaures Silberoxyd.

Kohlensaures Silberoxyd: AgO, $CO_2$. Blassgelbes, am Lichte sich schnell schwärzendes Pulver. Beim Erhitzen wird es zersetzt und hinterlässt metallisches Silber.

Wird dargestellt durch Fällung einer salpetersauren Silberoxydlösung mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron und findet Anwendung beim Versilbern.

### Verbindung des Silbers mit Schwefel.

Man kennt nur eine Verbindung des Silbers mit Schwefel, das Schwefelsilber.

## Schwefelsilber. AgS.

Schwefelsilber.

Das Schwefelsilber findet sich in der Natur krystallisirt, metallglänzend, von schwärzlich grauer Farbe unter dem Namen Silberglanz (Glaserz). Künstlich erhält man es durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Silber als krystallinische, bleigraue Masse, oder als schwarzen Niederschlag, wenn man ein Silberoxydsalz durch Schwefelwasserstoff fällt.

Metallisches Silber zersetzt Schwefelwasserstoff schon in der Kälte unter Bildung von Schwefelsilber, daher das Schwarzwerden des Silbers an Orten, wo schwefelhaltige Ausdünstungen sich entwickeln (in Zimmern, wo Steinkohlen gebrannt werden) und beim Kochen von Speisen in Silbergefässen (Eier, Fische) aus welchen sich Schwefelwasserstoffgas entwickelt.

Gewerbliche Anwendung.

Die Bildung des Schwefelsilbers, indem man den silbernen Gegenstand in Schwefelkaliumlösung eintaucht, benutzt man zum Schwarzfärben (Galvanisiren) des Silbers, wodurch dieses einen blauschwarzen Ton erhält.

Das Schwefelsilber dient auch zur Darstellung des sogenannten Niello, einer Verbindung von Schwefelsilber, Schwefelkupfer und Schwefelblei. Man erhält sie, wenn man 1 Thl. Silber, 2 Thl. Kupfer und 3 Thl. Blei zusammenschmilzt und die geschmolzene Masse in einen Tiegel giesst, in welchem sich Schwefel befindet. Diese Verbindung benutzt man zur Anfertigung niellirter Silberwaaren (schwarze Verzierungen auf Silbergrund), indem man die Zeichnungen in das Silber gravirt oder presst, die Vertiefungen mit dem Niello ausfüllt, aufschmilzt, schleift und polirt.

### Verbindungen des Schwefelsilbers mit Schwefelmetallen.

Rothgiltierze.

Das Schwefelsilber geht mit vielen Schwefelmetallen, namentlich mit Schwefelantimon und Schwefelarsen, Verbindungen ein, von denen mehrere krystallisirt in der Natur vorkommen. Derartige Verbindungen sind die Rothgiltierze.

### Haloidsalze des Silbers.

## Chlorsilber. AgCl.

Chlorsilber.

Das Chlorsilber kommt in der Natur in perlgrauen Krystallen unter dem Namen Hornsilber oder Silberhornerz vor. Künstlich dargestellt ist es ein weisser käseartiger Niederschlag, getrocknet ein weisses

Pulver. In Wasser und verdünnter Salpetersäure ist es unlöslich, löst sich aber in Chlorwasserstoffsäure, namentlich beim Kochen in ansehnlicher Menge und scheidet sich aus seiner Lösung in Krystallen ab. Auch in Ammoniak ist Chlorsilber leicht löslich; aus dieser Lösung scheidet es sich beim Verdunsten an der Luft ebenfalls in Krystallen ab, und wird durch Salpetersäure gefällt. Es ist ferner löslich in den Lösungen des unterschwefligsauren Natrons und Salmiaks, wie auch in einer Auflösung von Kochsalz, daher die kleinen Mengen von Chlorsilber, welche im Meerwasser aufgefunden wurden.

Das Chlorsilber schmilzt beim Erhitzen zu einer gelben Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten zu einer hornartigen, mit dem Messer schneidbaren Masse. Im Sonnenlichte wird es schwarz und hinterlässt dann beim Behandeln mit Ammoniak, welches das unveränderte Chlorsilber auflöst, fein zertheiltes metallisches Silber. Mit salzsäurehaltigem Wasser übergossen, wird es durch Zink oder Eisen zerlegt und metallisches Silber ausgeschieden.

Man erhält das Chlorsilber durch Vermischen einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, Sammeln des käsigen Niederschlags auf einem Filter, Auswaschen und Trocknen.

Gewerbliche Anwendung.

Das Chlorsilber benutzt man zur Darstellung von chemisch reinem Silber, zur Versilberung und wegen seiner Empfindlichkeit gegen das Licht in der Photographie. Auf seiner Bildung beruht ferner das Schwarzfärben silberner Gegenstände (Galvanisiren des Silbers) mit braunem Ton, indem man diese in eine Lösung von Kupfervitriol und Salmiak eintaucht. Eine Auflösung von Chlorsilber in Ammoniak dient zum Färben von Perlmutter, zu welchem Zwecke man die Gegenstände mehrere Stunden in die Lösung legt und sie dann auf Fliesspapier den Sonnenstrahlen aussetzt.

## Bromsilber. AgBr.

Bromsilber.

Das Bromsilber kommt in Mexico natürlich vor und bildet kleine Krystalle oder krystallinische Körner von blassolivengrüner Farbe. Auf künstlichem Wege, durch Vermischen der Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und Bromkalium dargestellt, bildet es einen weissen, schwach gelblich gefärbten Niederschlag.

In Wasser und verdünnter Salpetersäure ist es unlöslich, wird aber von Ammoniak oder unterschwefligsauren Alkalien leicht gelöst; am Lichte wird es violett.

Anwendung.

Anwendung findet das Bromsilber in der Photographie und Daguerreotypie.

## Jodsilber. AgJ.

Jodsilber.

Das Jodsilber findet sich in der Natur krystallisirt in einigen Silbererzen. Künstlich dargestellt, durch Fällung einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit Jodkalium, bildet es einen gelblich weissen in Wasser und verdünnter Salpetersäure unlöslichen Niederschlag. Auch in Ammoniak ist es nur wenig löslich. Am Lichte wird es geschwärzt, aber weniger rasch als Chlorsilber.

Anwendung.

Anwendung findet es in der Photographie und Daguerreotypie.

Daguerreotypie u. Photographie.

Daguerreotypie und Photographie. Das Verhalten des Chlor-, Brom- und Jodsilbers am Lichte unter Zersetzung schwarz ge-

färbt zu werden, benutzt man in der Daguerreotypie oder in der Kunst Lichtbilder auf polirten Silberplatten herzustellen, und in der Photographie oder in dem Verfahren Lichtbilder auf Papier, Glas u. s. w. zu erzeugen. Beide Verfahren beruhen darauf, dass man Metallplatten, Papier, Glas u. s. w. meist mit den genannten Silberverbindungen überzieht oder tränkt und in der Camera obscura einige Zeit lang der Lichteinwirkung des auf sie geworfenen und beleuchteten Bildes aussetzt, worauf das Bild entweder sogleich oder durch weitere Behandlung hervortritt. Hierbei werden die Silberverbindungen durch das Licht in der Art verändert, dass die vom Lichte stark getroffenen Stellen geschwärzt werden, während die weniger oder nicht beleuchteten Stellen des Bildes der Zersetzung mehr oder weniger entgehen. Durch verschiedene Verfahren, deren Beschreibung unserem Zwecke zu ferne liegt, werden dann die Bilder fixirt, d. h. bleibend gemacht und die noch unzersetzten Schichten durch chemische Mittel (unterschwefligsaures Natron, Cyankalium oder Cyannatrium) entfernt.

## Legirungen des Silbers.

Legirungen des Silbers.

Das Silber wird wegen seiner Weichheit in reinem Zustande nur selten verarbeitet, sondern gewöhnlich mit Kupfer legirt, wodurch es bedeutend an Härte zunimmt. Die Legirungen des Silbers mit Kupfer sind, wenn sie nicht mehr als $^1/_8$ Kupfer enthalten, weiss, bei einem grösseren Kupfergehalt aber nehmen sie eine gelbliche oder röthliche Farbe an.

Die zu Münzen und Silbergeräthen bestimmten Legirungen des Silbers mit Kupfer müssen einen von den verschiedenen Ländern gesetzlich geregelten Gehalt an reinem Silber haben.

In Deutschland bezeichnet man den Gehalt der Silberlegirungen an reinem Silber dadurch, dass man die Lothe angibt, die in einer Mark = 16 Loth enthalten sind. Unter einer feinen Mark versteht man 16 Loth Feinsilber (chemisch reines Silber). Jedes Loth ist in 18 Grän getheilt, von welchen also 288 auf eine feine Mark kommen. Unter rauher oder beschickter Mark versteht man eine Silberlegirung, welche Kupfer und Silber in wechselnden Mengen enthält. Das Silber ist daher 15 löthig, wenn in 16 Lothen (= einer Mark der Legirung) 15 Loth Silber und 1 Loth Kupfer, 12 löthig, wenn in 16 Lothen der Legirung 12 Loth Silber und 4 Loth Kupfer enthalten sind. So wird z. B. in Süddeutschland und Oesterreich 13 löthiges, in Preussen 12 löthiges Silber verarbeitet. In Frankreich muss das zu Silbergeschirren verarbeitete Silber $^{950}/_{1000}$ Silber enthalten und es wird dadurch die Menge von reinem Silber angegeben, welche in 1000 Theilen der Legirung enthalten ist. Eine solche Legirung enthält demnach in 1000 Gewichtstheilen 950 Gewichtstheile Silber und 50 Gewichtstheile Kupfer, und entspricht somit so ziemlich unserem 15 löthigem Silber.

Bei den Silbermünzen wird der Gehalt an reinem Silber, oder der Feingehalt das Korn genannt, und ist in den verschiedenen Ländern ebenfalls durch Gesetze bestimmt. Der Feingehalt der groben Münzsorten beträgt in Deutschland und Frankreich $^{900}/_{1000}$ (14 Loth 7,2 Grän) d. h. 1000 Gewthl. der Silberlegirung enthalten 900 Gewthl. Silber und 100 Gewthl. Kupfer, dagegen sind die Scheidemünzen geringhaltiger und zum Theil 3 oder 5 löthig. Die Münzen werden in den verschiedenen Staaten, je nachdem die Gulden- oder Thalerrechnung eingeführt ist, in Thalern (Thalerfuss) oder in Gulden (Guldenfuss) ausge-

prägt. Der sog. Münzfuss ist der Feingehalt der Münzen an Feinsilber, durch die Anzahl der Münzstücke ausgedrückt, in welchen ein Pfund Feinsilber enthalten ist. Es entsprechen demnach 30 Thaler nach dem 30 Thalerfuss ausgeprägt, 45 Gulden im 45 Guldenfuss, $52^1/_2$ Gulden im $52^1/_2$ Guldenfuss je einem Pfunde Feinsilber.

Das mit Kupfer legirte Silber und die daraus gefertigten Gegenstände besitzen eine weniger glänzend weisse Farbe als reines Silber, erhalten aber einen höheren Glanz durch das sog. Weisssieden. Zu diesem Behufe werden die Gegenstände zum Rothglühen erhitzt, wobei das Kupfer der Legirung sich oberflächlich oxydirt, und hierauf in kochende verdünnte Salpetersäure oder Schwefelsäure eingetaucht, wodurch das gebildete Kupferoxyd sich auflöst und eine reine Silberfläche blossgelegt wird, die zwar matt erscheinend, durch Poliren Glanz erhält.

Das Silber bildet auch mit anderen Metallen Legirungen. So ist das harte Silberschlagloth eine Legirung von 21 Thln. Kupfer, 9 Thln. Zink und 40 Thln. Silber; das weiche Silberschlagloth eine solche aus 28 Thln. Kupfer, 10 Thln. Zink und 84 Thln. Silber. Eine Legirung von 49 Thln. Kupfer, 31 Thln. Nickel und 20 bis 40 Thln. Silber geben eine silberähnliche Metallmischung; 1 Thl. Zink und 4 Thl Silber liefern ein Spiegelmetall; eine Legirung aus 500 bis 980 Thln. Silber, 15—30 Thln. Kupfer und 5 bis 470 Thln. Kadmium eignet sich zu Juvelierarbeiten und besonders zum Ziehen zu Draht.

Eine Legirung des Silbers mit Quecksilber findet sich in der Natur, krystallisirt als sog. Silberamalgam. Auch auf künstlichem Wege können Silberamalgame dargestellt werden, die bei der Ausscheidung des Silbers aus seinen Erzen und bei der Feuerversilberung Anwendung finden.

## Versilberung.

Das Ueberziehen unedler Metalle mit Silber oder das Versilbern hat zum Zweck den Metallen eine für das Auge gefälligere Farbe zu geben und sie vor äusseren Einflüssen zu schützen. Dies kann auf verschiedene Weise geschehen. Versilberung.

Silberplattirung. Um Kupferblech, aus welchem viele Gefässe verfertigt werden, mit Silber zu plattiren, wird die Kupferplatte durch Bestreichen mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd zuerst oberflächlich versilbert, hierauf mit einer dünnen Silberplatte bedeckt und glühend zwischen Walzen gepresst. Silberplattirung.

Feuerversilberung. Bei der Feuerversilberung werden die zu versilbernden Metalle und Legirungen an der Oberfläche durch Eintauchen in verdünnte Schwefelsäure oder Salpetersäure gereinigt und mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul (Quickwasser) bestrichen, wodurch ein Amalgam entsteht, auf welches das Silberamalgam (1 Thl. Silber und 8 Thl. Quecksilber) mittelst einer messingenen Kratzbürste gleichförmig aufgetragen wird. Die Gegenstände werden alsdann bis zur vollständigen Verflüchtigung des Quecksilbers, unter einem gut ziehenden Rauchfang zur Ableitung der für die Gesundheit schädlichen Quecksilberdämpfe, erhitzt, wobei das Silber auf dem Metall zurückbleibt und durch Poliren Glanz erhält. Feuerversilberung.

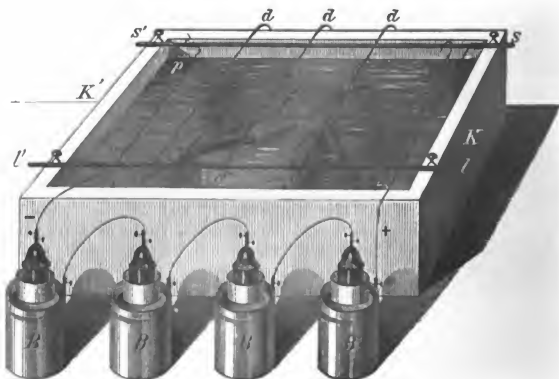
Kalte Versilberung. Die kalte Versilberung kann auf trockenem und auf nassem Wege ausgeführt werden. Barometer- und Thermometerscalen von Messing werden auf trocknem Wege versilbert, in- Kalte Versilberung.

dem man ein inniges Gemenge von 1 Thl. Chlorsilber, 2 Thl. kohlensaurem Kali, 1 Thl. Kochsalz und $^2/_3$ Kreide mittelst eines feuchten Korkes auf die vorher gereinigte Metallfläche reibt. Urzifferblätter aus Kupfer und Bronce, oder Eisen, nachdem es vorher mit Kupfer überzogen wurde, sollen dadurch eine sehr schön matt weisse Versilberung erhalten, wenn man mittelst Kupfer gefälltes Silber, mit einem Gemenge von gleichen Theilen Kochsalz und Weinstein, mit den Fingern auf die gut gereinigte Metallplatte aufreibt. Auf nassem Wege wird die Versilberung bewirkt, indem man die zu versilbernden Metalle mit Salpetersäure gebeizt, in eine kochende Lösung von gleichen Theilen Kochsalz und Weinstein mit $^1/_4$ Chlorsilber bringt, bis die gewünschte Versilberung zum Vorschein gekommen ist. Bei diesem Verfahren wird das Chlorsilber durch das Kupfer oder durch das Kupfer und Zink des Messings zersetzt und metallisches Silber ausgeschieden, das die zu versilbernden Gegenstände mit einer dünnen Schicht überzieht.

Galvanische Versilberung.

Galvanische Versilberung. Die Versilberung auf galvanischem Wege, welche die angeführten Versilberungen fast ganz verdrängt hat, wird besonders bei Gegenständen aus Messing oder Neusilber angewendet, wobei man die Stärke der Silberschicht beliebig regeln kann. Man bedient sich dabei gewöhnlich eines grossen hölzernen, innen mit Harz ausgekleideten Kastens KK' Fig. 120. Zwei metallene versilberte

Fig. 120.




Leisten ss' und ll' sind über dem Kasten angebracht, von denen ss' mit dem positiven (+), ll' mit dem negativen (—) Pole einer galvanischen Batterie B in Verbindung stehen. Die Batterie ist aus Kupfer- und Zinkelementen, die in verdünnte Schwefelsäure tauchen zusammengesetzt. Die Drähte dd' stehen nur mit ll' in Verbindung und dienen zum Einhängen der zu versilbernden Gegenstände. Der Kasten enthält die Versilberungsflüssigkeit (Versilberungsbad), eine Auflösung von Cyansilber in Cyankalium. (Man bereitet sie aus 100 Thln. destil-

lirtem Wasser, 10 Thln. Cyankalium und 1 Thl. Cyansilber oder durch Erwärmen einer Auflösung von 3 Thln. salpetersaurem Silberoxyd und 7,5 Thln. Cyankalium in 700 Thln. Wasser). Der durch das Silberbad gehende galvanische Strom scheidet daraus Silber ab und befestigt dieses auf dem eingesenkten Gegenstande. Man kann dasselbe Bad lange Zeit benutzen, wenn man zwei grosse Bleche von Silber oder stark versilberte Kupferplatten pp' mit ss' in Verbindung setzt; denn in dem Maasse, als sich das in Lösung befindliche Silber auf dem, mit dem negativen Pol verbundenen Metall absetzt, wird von dem mit dem positiven Pol verbundenen Metall aufgelöst und dadurch das ausgeschiedene Silber wieder ersetzt. Die versilberten Gegenstände besitzen, wenn sie aus dem Bade kommen, eine mattweisse Farbe und müssen, wenn sie Glanz erhalten sollen, polirt werden.

Sollen Eisen, Stahl, Zinn oder Zink versilbert werden, so müssen diese durch Eintauchen in eine Lösung von Cyankupfer in Cyankalium zuerst verkupfert werden.

Versilberung von Glas.

Versilberung von Glas. Die Versilberung von Glas wird jetzt fabrikmässig ausgeführt, besonders zur Darstellung von Spiegeln. Als Versilberungsflüssigkeit benutzt man eine ammoniakhaltige Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, die mit einer Lösung von Milchzucker oder Traubenzucker in Kalilauge vermischt schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen, die in das Bad untergetauchte Glasfläche mit einer spiegelnden Silberschicht überzieht. An den Stellen wo das Glas unverändert bleiben soll, wird es vor dem metallischen Ueberzug dadurch geschützt, dass man es mit einem Firniss überzieht.

Als Reductionsmittel zur Herstellung von Silberspiegeln verwendet man auch das Kupferoxydul-Ammoniak. Eine Lösung desselben im Grossen stellt man am vortheilhaftesten dar, durch Mischen von gleichen Aequivalenten (oder nahezu gleichen Gewichtstheilen), Kupfervitriol und unterschwefligsaurem Natron, Fällen mit Aetznatron, Auswaschen des gelben Niederschlags und Lösen desselben in Ammoniak.

## Gewinnung des Silbers.

Gewinnung des Silbers.

Der Bleiglanz (Schwefelblei) enthält nicht selten geringe Mengen von Schwefelsilber. Stellt man aus silberhaltigem Bleiglanz auf die bereits beim Blei angegebene Weise metallisches Blei dar, so findet man alles Silber in dem gewonnenen Blei. Solches silberhaltiges Blei wird zur Gewinnung des Silbers benutzt und letzteres durch das sog. Abtreiben gewonnen. Das Abtreiben des Silbers beruht darauf, dass Blei beim Erhitzen an der Luft sich oxydirt und als Bleiglätte abfliesst, während das Silber hierbei nicht verändert, zurückbleit.

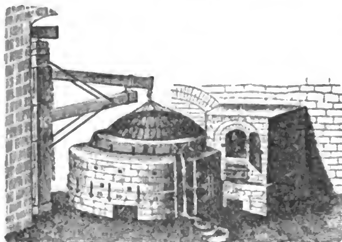
Aus silberhaltigem Blei.

Fig. 121.




Der Treibherd ist ein Flammenofen, dessen innere und äussere Einrichtung aus Fig. 121 und 122 ersichtlich ist. Der Herd m ist aus einer Unterlage von Schlacken n und einer Ziegelschicht u gebildet, über welchen der eigentliche flach vertiefte Herd aus Kalk-

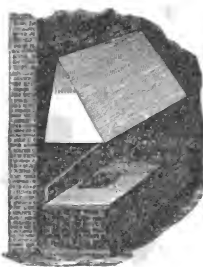
Fig. 122.



mergel sich befindet. Sobald das silberhaltige Blei auf den Herd eingetragen ist, bedeckt man diesen mit einer runden eisernen, innen mit Thon ausgeschlagenen Haube, welche mittelst eines Krahns K aufgehoben und niedergelassen werden kann, und zündet hierauf das Feuer in dem Schürraum s an. Die Flamme steigt von dem Roste r auf über die Feuerbrücke b, streicht über das auf dem Herd befindliche Blei, wodurch dieses zum Schmelzen kommt. Sobald das Blei geschmolzen ist, beginnt die Oxydation, welche man dadurch befördert, dass man durch Gebläse dd fortwährend Luft auf die Oberfläche des geschmolzenen Metalls leitet. Bei dieser Temperatur schmilzt das gebildete Bleioxyd und wird theils von der Herdwand aufgesogen, theils fliesst es durch eine dem Gebläse gegenüber angebrachte Oeffnung g die sogenannte Glättegasse e ab. Ist das Blei fast vollständig oxydirt und als Glätte abgeflossen, so überzieht sich der Silberkuchen mit einem dünnen regenbogenfarbenen Häutchen und zeigt in dem Augenblicke, wo diese Haut zerreisst eine glänzende Oberfläche. Diese, das Ende der Operation andeutende Erscheinung, nennt man den Silberblick.

Das auf diese Weise gewonnene Silber ist nie ganz rein und muss von den noch beigemengten fremden Metallen befreit werden. Dies geschieht durch das sog. Feinbrennen oder Raffiniren, wozu die Feinbrennherde Fig. 123 dienen. In die Herdgrube cd werden eiserne Schalen (Teste) eingesetzt, welche innen mit einer Masse von Mergel, Knochenasche und dergleichen ausgeschlagen sind. Durch ein Gebläse ab wird eine lebhafte Verbrennung der in den Testschalen befindlichen Holzkohlen unterhalten und das zu reinigende Silber eingeschmolzen, wobei sich die fremden Metalle oxydiren. Die Oxyde der fremden Metalle, durch das vorhandene Bleioxyd flüssig gemacht, werden von der porösen Masse der Teste aufgesaugt, während das Silber als Feinsilber zurückbleibt.

Fig. 123.



Ein neues Verfahren Silber aus dem Bleiglanz abzuscheiden, beruht auf dem Verhalten des Schwefelsilbers zu Chlorblei beim Schmelzen, wobei Schwefelblei und Chlorsilber entstehen. Schmilzt man daher Bleiglanz, welcher aus Schwefelblei und Schwesilber besteht, mit Chlorblei, so wird das Silber dem Bleiglanz entzogen und durch Blei ersetzt. Zu diesem Behufe wird Bleiglanz mit Chlorblei und Kochsalz geschmolzen, wobei das entstandene Chlorsilber mit dem Kochsalz oben aufschwimmt und durch Abschöpfen oder Ab-

lassen getrennt werden kann. Durch Verschmelzen mit Kalk und Kohle wird das Silber und das Blei reducirt, und das bleihaltige Silber nachher der Treibarbeit unterworfen.

Amalgamationsverfahren.

In Mexico und in Südamerika wird das Silber aus seinen Erzen durch das Amalgamationsverfahren gewonnen. Die hierzu bestimmten Silbererze, welche das Silber als metallisches Silber, Schwefelsilber oder auch als Chlorsilber enthalten, werden fein gemahlen in Haufen in die mit Steinplatten belegten Amalgamationshöfe gebracht, mit Wasser befeuchtet und mit Kochsalz versetzt. Man bewerkstelligt eine innige Mengung und setzt nach einigen Tagen Magistral zu. Der Magistral ist gerösteter Kupferkies, dessen eigentlich wirksamer Bestandtheil das schwefelsaure Kupferoxyd ist. Die durchgearbeitete Masse wird alsdann mit Quecksilber innig gemengt und dies nach längerer oder kürzerer Zeit zweimal wiederholt, bis das Quecksilber in ein steifes, teigartiges Silberamalgam verwandelt ist. Durch Abschlämmen mit Wasser befreit man das entstandene schwere Amalgam von den übrigen leichteren Theilen der Masse, trennt das überschüssige Quecksilber durch Pressen in Zwillichsäcken und unterwirft das zurückbleibende feste Amalgam der Destillation in eisernen Röhren oder Retorten.

Bei diesem Verfahren zersetzen sich das Kochsalz (Chlornatrium) und das schwefelsaure Kupferoxyd gegenseitig und bilden schwefelsaures Natron und Einfach-Chlorkupfer, während sich das Silber mit dem Einfach-Chlorkupfer in Chlorsilber und Halb-Chlorkupfer verwandelt. Letzteres wirkt auf das Schwefelsilber ein, es bildet sich Halb-Schwefelkupfer und Chlorsilber. Das Quecksilber zersetzt das Chlorsilber und verwandelt sich in Halb-Chlorquecksilber, während das metallisch abgeschiedene Silber mit dem übrigen Quecksilber zu einem Amalgam sich vereinigt, welches durch Hitze in sich verflüchtigendes Quecksilber und zurückbleibendes metallisches Silber zerlegt wird.

Eine andere, dem mexicanischen Verfahren ähnliche Methode ist das sogenannte Freiberger Amalgamationsverfahren. Nach diesem werden die silberhaltigen Erze mit Schwefeleisen oder Schwefelkupfer und Kochsalz geröstet, wobei Chlor frei wird, das sich sowohl mit dem metallischen Silber der Erze, als auch mit dem an Schwefel gebundenen Silber zu Chlorsilber verbindet. Die gerösteten Erze werden mit Wasser und Eisen in grossen, um eine Achse drehbaren Fässern innig gemengt, wobei das Chlorsilber durch das Eisen zersetzt wird und Silber sich ausscheidet. Durch nachherigen Zusatz von Quecksilber und unter anhaltender Bewegung in den Amalgamirfässern wird das fein zertheilte Silber vom Quecksilber aufgenommen und in Silberamalgam verwandelt, welches durch Erhitzen auf die oben angegebene Weise in Quecksilber und metallisches Silber zerfällt.

Auf nassem Wege.

Nach einem anderen Verfahren das Silber aus seinen Erzen auszuscheiden, röstet man die Erze mit Kochsalz (Bildung von Chlorsilber), löst das gebildete Chlorsilber in unterschwefligsaurem Natron auf und fällt das Silber aus seiner Lösung durch Kupfer oder Zink.

Chemisch reines Silber.

Das käufliche Silber ist nicht rein, sondern enthält stets Kupfer. Chemisch reines Silber erhält man, indem man kupferhaltiges Silber in Salpetersäure löst und die Lösung mit Chlornatrium versetzt. Hierbei wird das Silber als Chlorsilber gefällt, während die fremden Metalle in Lösung bleiben. Das trockene Chlorsilber wird mit Kreide und Kohle gemengt zum Rothglühen erhitzt, wobei unter Entweichen von Kohlenoxydgas das reine Silber unter einer Schlacke von Chlorcalcium auf dem Boden des Tiegels zurückbleibt. Auf nassem Wege wird Chlorsil-

ber zu Silber reducirt, wenn man es mit Zink und verdünnter Salzsäure zusammenbringt.

## Gold. Au.

Vorkommen. Das Gold findet sich in der Natur meist gediegen, ist aber gewöhnlich silberhaltig. Die Hauptlager von gediegenem Golde sind in Brasilien, Mexico, Chili, Californien, Australien und Sibirien. Es findet sich gewöhnlich im Quarzsande in Gestalt von Blättchen oder Körnern, zuweilen auch in grösseren Massen. Zuweilen ist auch der Sand einiger Flüsse goldhaltig, so z. B. der Sand des Rheins, des Inns, der Isar und der Donau. In Verbindung mit Tellur findet sich das Gold in Siebenbürgen; eine Legirung von Gold, Silber und Palladium in Brasilien. Endlich ist es in geringer Menge in einigen Schwefelmetallen, im Bleiglanz, Schwefelkies und Kupferkies enthalten.

Eigenschaften. Das Gold besitzt eine schön gelbe Farbe, ausgezeichneten Glanz und grosse Politurfähigkeit. Sein spec. Gewicht beträgt 19,3. Im feinvertheilten Zustande ist es ein braunes Pulver. Es ist von allen Metallen am geschmeidigsten, lässt sich zu sehr dünnen Blättchen ausschlagen (Blattgold) und zu äusserst feinen Drähten ausziehen. In dünnen Blättchen ist es mit grüner Farbe durchscheinend. Es schmilzt bei 1120° C. (= 896° R.), krystallisirt beim langsamen Erkalten und verflüchtigt sich in sehr starker Hitze merklich.

An der Luft wird das Gold nicht verändert. Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure greifen es nicht an, Königswasser löst es leicht auf, von Chlor oder Brom wird es schon in der Kälte lebhaft angegriffen.

Gewerbliche Anwendung. Anwendung findet das Gold zu Geräthen, Schmucksachen und Münzen, in der Glas- und Porzellanmalerei, und zum Ueberziehen metallener Gegenstände (Vergoldung), namentlich solcher, welche vor Oxydation geschützt werden müssen, wie z. B. die Spitzen der Blitzableiter.

### Verbindungen des Goldes mit Sauerstoff.

Goldoxydul. Goldoxydul: AuO. Dunkelviolettes Pulver. Beim Erhitzen wird es unter Entwickelung von Sauerstoffgas zersetzt. Chlorwasserstoffsäure zerlegt es in metallisches Gold und 3 fach-Chlorgold wird aufgelöst. Mit Sauerstoffsäuren bildet es keine Salze.

Das Goldoxydul bildet sich durch Zersetzung des Einfach-Chlorgolds mit verdünnter Kalilauge.

Goldoxyd. Goldoxyd: $AuO_3$. Gelbes oder braunes Pulver. Beim Erhitzen zerfällt es in Gold und Sauerstoff; wird schon durch den Einfluss des Sonnenlichtes zersetzt und durch organische Stoffe in Metall verwandelt.

Mit den Sauerstoffsäuren bildet es keine Salze, dagegen vereinigt es sich mit Basen zu krystallisirbaren Verbindungen und wird deshalb auch Goldsäure genannt.

Man erhält das Goldoxyd, indem man eine Lösung von Dreifach-Chlorgold mit Magnesia zerlegt und die entstandene Verbindung von Goldoxyd und Magnesia mit Salpetersäure kocht, wobei Magnesia sich löst und Goldoxyd zurückbleibt.

**Knallgold** ist eine Verbindung von Goldoxyd mit Ammoniak ($AuO_3$, $2NH_3$). Olivengrünes, durch Reibung, Stoss oder Erhitzen lebhaft explodirendes Pulver. Man erhält es durch Einwirkung von Ammoniak auf Goldchlorid. Knallgold.

Bis jetzt hat es keine gewerbliche Anwendung gefunden.

## Verbindung des Goldes mit Schwefel.

**Schwefelgold.** Behandelt man eine Goldlösung in der Kälte mit Schwefelwasserstoff, so erhält man einen braunschwarzen Niederschlag von Dreifach-Schwefelgold ($AuS_3$). Man erhält es, indem man 1 Thl. feinvertheiltes Gold, 3 Thl. Potasche und 9 Thl. Schwefel zusammenschmilzt, die Masse in Wasser löst, den überschüssigen Schwefel durch Filtriren trennt und das Filtrat mit Essigsäure versetzt, wobei sich Schwefelgold abscheidet. Schwefelgold.

In dem Handel kommt ein so dargestelltes Schwefelgold mit basisch-salpetersaurem Wismuthoxyd und mit Terpentinöl angerieben unter dem Namen Burgos-Lüster vor und wird in der Porzellanmalerei zur Herstellung des Goldlüsters angewendet. Gewerbliche Anwendung.

## Verbindungen des Goldes mit Chlor.

Das Gold verbindet sich mit Chlor zu Einfach-Chlorgold (Goldchlorür) $AuCl$, und zu Dreifach-Chlorgold (Goldchlorid) $AuCl_3$. Gold und Chlor.

**Goldchlorid:** $AuCl_3$. Zerfliessliche, braune, in Wasser, Weingeist und Aether lösliche Masse. Man erhält es beim Auflösen von Gold in Königswasser und Verdampfen der Lösung. Wird die Auflösung des Goldes in Königswasser langsam verdunstet, so erhält man eine Verbindung von 3fach-Chlorgold mit Chlorwasserstoffsäure in gelben Krystallen. Mit den meisten Chlormetallen bildet es krystallisirbare, gelbe Doppelsalze. Goldchlorid.

Beim Erhitzen verliert das Goldchlorid einen Theil seines Chlors und hinterlässt ein gelbliches, in Wasser unlösliches Pulver (Goldchlorür, $AuCl$), das in stärkerer Hitze in metallisches Gold und Chlorgas zerfällt.

Die Auflösungen des Goldchlorids färben die Haut, Leinwand, Papier, Seide und Wolle purpurfarben.

Erkannt wird das Gold in seinen Lösungen an folgendem Verhalten: Ammoniak bewirkt in Goldchloridlösungen röthlich gelbe Niederschläge (Knallgold); Zinnsalzlösung (Zinnchlorür) erzeugt einen purpurrothen, zuweilen violetten oder braunrothen Niederschlag (Goldpurpur); Eisenoxydulsalze fällen ein braunes, unter dem Polirstahl Metallglanz annehmendes Pulver (metallisches Gold); Schwefelwasserstoff bringt einen braunschwarzen Niederschlag (Schwefelgold) hervor. Erkennung des Goldes.

**Goldpurpur.** Mit dem Namen Goldpurpur bezeichnet man ein Präparat, welches die Oxyde des Zinns und Goldes enthält und das auf verschiedene Weise dargestellt wird. Es stellt ein purpurfarbenes Pulver dar und wird gewöhnlich durch Vermischen einer Lösung von Dreifach-Chlorgold mit einem Gemenge von 1fach- und 2fach-Chlorzinn dargestellt. Aus concentrirten Flüssigkeiten fällt es mit brauner Farbe. Am zweckmässigsten wird er nach Bolley erhalten, wenn man 10,7 Thl. Ammonium-Zinnchlorid mit Zinn der Wärme aussetzt, bis dasselbe aufgelöst ist, mit 18 Thln. Wasser verdünnt, die Goldlösung mit 36 Thln. Wasser verdünnt und beide Flüssigkeiten vermischt. Goldpurpur.

Gewerbliche Anwendung.

Der Goldpurpur wird zur Erzeugung rother und purpurner Farben in der Porzellan- und Glasmalerei verwendet. Zur Darstellung des Rubinglases ist er in neuerer Zeit durch die Anwendung von Goldchlorid fast ganz verdrängt worden.

## Legirungen des Goldes.

Legirungen des Goldes.

Das Gold wird seiner Weichheit wegen in reinem Zustande nicht verarbeitet, sondern meist mit Kupfer oder Silber, oder auch mit beiden Metallen legirt, wodurch es härter und leichter schmelzbar wird.

Wie bei den Silberlegirungen, so ist auch bei den Legirungen des Goldes, welche zu Münzen und Schmucksachen dienen, der Gehalt an reinem Gold (Feingold) gesetzlich bestimmt. In Deutschland bezeichnet man den Gehalt der Goldlegirungen an reinem Gold durch das Wort karätig und gibt dadurch an, wie viel Karate Gold in einer Mark der Legirung enthalten sind. Eine Mark ist gleich 24 Karate, ein Karat gleich 12 Grän. Vier und zwanzig karätiges Gold ist demnach Feingold; 21 karätiges Gold enthält in 24 Thln. 21 Thl. (Karate) reines Gold und 3 Thl. Silber oder Kupfer; 18 karätiges Gold besteht in 24 Thln. aus 18 Thln. Gold und 6 Thln. anderen Metallen. In Frankreich wird der Gehalt einer Goldlegirung an reinem Gold durch $^{1000}/_{1000}$ ausgedrückt und versteht demnach unter einer Legirung von $^{750}/_{1000}$ Goldgehalt, dass in 1000 Thln. einer solchen Legirung 750 Thl. Gold und 250 Thl. Silber oder Kupfer enthalten sind.

Zu Goldarbeiten benutzt man in Deutschland meistens 14 karätiges, auch 18 karätiges Gold, in Frankreich Legirungen von $^{750}/_{1000}$, $^{840}/_{1000}$ und $^{920}/_{1000}$ Goldgehalt. Die französischen Goldmünzen enthalten $^{900}/_{1000}$ Gold, die preussischen haben fast denselben Gehalt, dagegen beträgt der Gehalt der holländischen und österreichischen Dukaten $^{974}/_{1000}$.

Eine Legirung von Gold mit Kupfer nennt man rothe Karatirung, mit Silber weisse Karatirung und eine solche mit beiden Metallen, gemischte Karatirung.

Legirungen aus 750 Thln. Gold, 166 Thln. Silber und 84 Thln. Kadmium von grüner Farbe, oder aus 750 Thln. Gold, 125 Thln. Silber und 125 Thln. Kadmium von gelblichgrüner Farbe, oder aus 746 Thln. Gold, 114 Thln. Silber, 97 Thln. Kupfer und 43 Thln. Kadmium von eigenthümlich grüner Farbe eignen sich ihrer Hämmerbarkeit und Dehnbarkeit wegen für Juwelierarbeiten.

Färben des Goldes.

Färben des Goldes. Alle Goldlegirungen zeigen je nach der Menge des zum Golde zugesetzten Metalls eine von der Farbe des reinen Goldes verschiedene Färbung. Um nun den aus diesen Legirungen verfertigten Goldwaaren die reine Farbe des Goldes zu ertheilen, werden sie gefärbt, indem man sie in einer Flüssigkeit, der sog. Goldfarbe kocht. Diese besteht aus Kochsalz, Salpeter und Salzsäure. Ihre Wirkung beruht auf dem Verhalten, durch das aus ihr sich entwickelnde Chlor aus der Goldlegirung etwas Gold zu lösen und es als reines Gold auf der Oberfläche des Gegenstandes wieder abzusetzen. Dasselbe erreicht man durch eine schwache galvanische Vergoldung.

## Vergoldung.

Vergoldung.

Das Vergolden der Gegenstände wird auf mechanischem, chemischem oder galvanischem Wege ausgeführt.

Die mechanische Vergoldung geschieht mittelst Blattgold, indem man die zu vergoldenden Gegenstände mit Bleiweiss und Firniss oder Leim und Kreide, Hausenblaselösung oder Eiweiss überstreicht, mit Blattgold bedeckt und glättet. Man wendet diese Art von Vergoldung zum Vergolden von Holz, Stein, Leder u. dgl. an. Gegenstände aus Eisen und Stahl (Gewehrläufe, Säbelklingen) werden zuerst mit Salpetersäure behandelt, dann erhitzt und hierauf mit Blattgold bedeckt. Auf mechanischem Wege.

Das Vergolden auf chemischem Wege kann auf kaltem oder nassem Wege, oder durch die Feuervergoldung ausgeführt werden. Chemische Vergoldung.

Auf kaltem Wege geschieht die Vergoldung, indem man Gold in Königswasser löst, in die Lösung Leinwand eintaucht, diese trocknet, dann verbrennt und die feinzertheiltes Gold und Kohle enthaltende Asche (Goldzunder) mittelst eines in Salzwasser getauchten Korkes auf die blanke Oberfläche des zu vergoldenden Metalls aufreibt. Auf diese Weise können Kupfer, Messing oder Silber vergoldet werden. Auf kaltem Wege.

Die Vergoldung auf nassem Wege geschieht durch Eintauchen der vollständig gereinigten Gegenstände in eine kochende Lösung von Goldchlorid in kohlensauren Alkalien oder pyrophosphorsaurem Natron, und beruht darauf, dass das Gold durch andere Metalle aus seinen Lösungen auf den zu vergoldenden Gegenstand niedergeschlagen wird. Man benutzt dieses Verfahren zum Vergolden von Kupfer, Messing, Tombak, Bronce, Neusilber und Silber. Gegenstände aus Eisen und Stahl müssen vorher verkupfert werden. Dies geschieht dadurch, dass man sie in eine etwas angesäuerte Kupfervitriollösung, oder in eine verdünnte Lösung von Cyankupfer in Cyankalium eintaucht. Eisen und Stahl lassen sich auch dadurch vergolden, dass man sie mit Salpetersäure ätzt, alsdann mit einer Lösung von Goldchlorid in Aether bestreicht und erhitzt. Auf nassem Wege.

Die Feuervergoldung wird auf dieselbe Weise, wie die Feuerversilberung ausgeführt. Zu diesem Behufe wird auf die zu vergoldende Metallfläche statt des Silberamalgams ein Goldamalgam (2 Thl. Gold und 1 Thl. Quecksilber) aufgetragen, und durch Erhitzen das Quecksilber verflüchtigt, wobei das Gold auf dem Gegenstande zurückbleibt. Die vergoldeten Gegenstände werden dann mit einer in Essig getauchten Kratzbürste gereinigt und nachher polirt. Soll die Vergoldung eine röthliche Färbung erhalten, so taucht man den vergoldeten Gegenstand nach dem Verdampfen des Quecksilbers in geschmolzenes Glühwachs, ein Gemenge von Wachs, Bolus, Grünspan (essigsaures Kupferoxyd) und Alaun, und lässt das Wachs über Kohlenfeuer abbrennen. Hierbei wird das Kupferoxyd des Grünspans zu Kupfer reducirt, das sich mit dem Golde (rothe Karatirung) verbindet. Man bedient sich der Feuervergoldung zum Vergolden von Gegenständen aus Bronce, Kupfer und Silber; Stahl und Eisen werden vorher verkupfert. Feuervergoldung.

Zu galvanischer Vergoldung verwendet man eine Lösung von 10 Thln. Cyankalium und 1 Thl. Chlorgold in 100 Thln. destillirtem Wasser, und verfährt auf dieselbe Weise wie bei der galvanischen Versilberung angegeben wurde, nur mit dem Unterschiede, dass statt der Silberbleche oder versilberten Kupferplatten pp' Fig. 120 Goldbleche oder vergoldete Kupferplatten verwendet werden. Mittelst der galvanischen Vergoldung können Gegenstände von Kupfer, Bronce, Messing, Eisen, Stahl, Zinn (die drei letzteren nach vorhergegangener Verkupferung), Silber, Platin u. s. w. mit Gold von beliebiger Dicke überzogen werden. Galvanische Vergoldung.

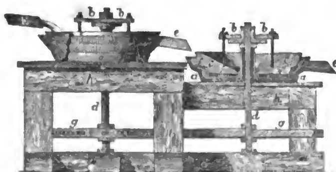
## Gewinnung des Goldes.

*Gewinnung des Goldes.*

*Durch Waschen und Quecksilber.*

Die Gewinnung des Goldes aus goldhaltigem Sand geschieht durch Schlämmen (Goldwaschen). Das Waschen wird in hölzernen Bütten oder auf schiefgestellten Tafeln (Schlämmherden) über welche man Wasser fliessen lässt, vorgenommen, wodurch der Sand fortgeschwemmt und das schwerere Gold zurückbleibt. Der hierdurch erhaltene goldreichere Sand wird mit Quecksilber behandelt (Amalgamiren) worin das Gold sich löst. Zu diesem Zwecke dienen die Amalgamirmühlen Fig. 124.

Fig. 124.



Der goldhaltige Sand fliesst mit Wasser über die Rinne E in die trichterförmige Vertiefung des hölzernen Läufers c, welcher durch das Triebwerk g mittelst der Vorrichtungen d und b in der gusseisernen Schale a, auf deren Boden sich Quecksilber befindet, in rasche Bewegung gesetzt wird. Hierdurch kommt das Gold in vielfache Berührung mit dem Quecksilber und wird von diesem zu einem flüssigen Amalgam gelöst. Man stellt immer mehrere solcher Mühlen terassenförmig übereinander, so dass das in der ersten Mühle nicht amalgamirte Gold in der folgenden wieder mit Quecksilber in Berührung kommt und dadurch alles Gold dem Sande entzogen wird. Das erhaltene Goldamalgam wird durch Pressen in Zwillichbeuteln von überschüssigem Quecksilber befreit und in eisernen Retorten geglüht, wobei das Quecksilber abdestillirt und Gold zurückbleibt.

*Durch Affinirung.*

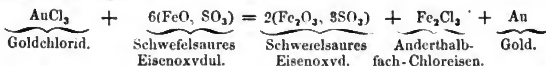
Die Gewinnung des Goldes aus gold- und kupferhaltigem Silber durch das Affiniren (Affinirungsprozess) beruht auf dem Verhalten des Kupfers, Silbers und Goldes zur Schwefelsäure, welche die beiden ersteren auflöst, auf letzteres aber nicht einwirkt. Behandelt man daher solches Silber in gusseisernen Kesseln mit kochender Schwefelsäure, so wird Kupfer und Silber zu schwefelsaurem Kupfer- und Silberoxyd gelöst, während Gold zurückbleibt. Die erhaltene Lösung wird in bleierne mit Wasser gefüllte Gefässe gegossen, das Silber durch metallisches Kupfer gefällt und das gleichzeitig erhaltene schwefelsaure Kupferoxyd als Nebenprodukt gewonnen.

*Aus goldarmen Erzen.*

In neuer Zeit hat man auch mit Erfolg versucht aus goldarmen Erzen das Gold durch Chlorwasser oder durch eine mit Salzsäure versetzte Lösung von Chlorkalk auszuziehen und aus der goldhaltigen Lösung das Gold durch Eisenvitriol abzuscheiden.

*Chemisch reines Gold.*

Chemisch reines Gold erhält man, indem man Goldmünzen in Königswasser auflöst, die überschüssige Säure durch gelindes Erwärmen entfernt, den Rückstand in Wasser löst, das entstandene Chlorsilber trennt und die Lösung mit schwefelsaurem Eisenoxydul versetzt, wodurch das Gold metallisch, als ein braunes Pulver niederfällt. Der Vorgang ist folgender:



$$\underbrace{AuCl_3}_{\text{Goldchlorid.}} + \underbrace{6(FeO, SO_3)}_{\text{Schwefelsaures Eisenoxydul.}} = \underbrace{2(Fe_2O_3, 3SO_3)}_{\text{Schwefelsaures Eisenoxyd.}} + \underbrace{Fe_2Cl_3}_{\text{Anderthalb-fach-Chloreisen.}} + \underbrace{Au}_{\text{Gold.}}$$

Das so erhaltene pulverförmige Metall digerirt man mit verdünn-

ter Salzsäure, wäscht sorgfältig aus und schmilzt es in einem hessischen Schmelztiegel mit etwas Borax und Salpeter zusammen.

## Platin. Pt.

Das Platin findet sich in der Natur nur gediegen in kleinen Körnern bis zu mehreren Pfund schweren Stücken im angeschwemmten Sand, aber gewöhnlich nicht rein, sondern in steter Begleitung mit anderen Metallen. Diese Metalle, denen man den allgemeinen Namen Platinmetalle beigelegt hat, sind: Iridium, Palladium, Rhodium, Ruthenium und Osmium. Solche natürlich vorkommende Erze, welche gewöhnlich auch Gold, Silber, Eisen und Kupfer enthalten und denen endlich noch andere Mineralien, wie Magneteisen, Titaneisen, Chromeisenstein, Schwefelkies u. s. w. beigemengt sind, führen im Handel den Namen Platinerze (rohes Platin). Die Hauptlager der Platinerze sind in Russland am Ural, in Nord- und Südamerika, namentlich in Californien und Brasilien, ferner in Australien und auf der Insel Borneo. Vorkommen.

Das Platin hat eine grauweisse Farbe, vollkommenen Metallglanz, und ist in reinem Zustande sehr geschmeidig. Seine Geschmeidigkeit wird schon durch eine geringe Verunreinigung bedeutend beeinträchtigt. Durch Hämmern oder Walzen lässt es sich in alle Formen bringen und zu sehr feinen Drähten ausziehen. Das spec. Gewicht des Platins ist je nach seiner Bearbeitung 21,0 bis 23,0. In der höchsten Hitze eines Schmidefeuers ist es unschmelzbar, lässt sich weissglühend schweissen, dagegen erst in der Flamme eines Knallgasgebläses schmelzen, und zeigt dann beim Erstarren die Erscheinung des Spratzens. Eigenschaften.

An der Luft oxydirt sich das Platin bei keiner Temperatur, und wird weder von Salzsäure, noch von conc. Schwefelsäure, noch von Salpetersäure angegriffen, von Königswasser aber aufgelöst. Von Kali- und Natronhydrat wird es in der Rothglühhitze angegriffen; leichter von einem Gemenge von Salpeter und Kalihydrat. Eine Mischung von Kieselerde und Kohle greift Platin an, indem sich sprödes Kieselplatin bildet, daher die allmälige Zerstörung der Platintiegel, wenn man sie zwischen Kohlen erhitzt.

Man kennt das Platin auch in zwei anderen Zuständen, als Platinschwamm und als Platinmohr.

Der sogenannte Platinschwamm ist metallisches Platin, in Gestalt einer grauen, porösen, schwammartigen Masse, welche beim Glühen von Zweifach-Chlorplatinammonium (Platinsalmiak) zurückbleibt. Platinschwamm.

Der Platinmohr (Platinschwarz) ist metallisches Platin im Zustande sehr feiner Vertheilung und erscheint in dieser Form als schwarzes Pulver. Man stellt das Platinschwarz gewöhnlich dar, indem man eine Auflösung von Einfach-Chlorplatin in kochender Kalilauge mit Weingeist vermischt, auch durch Reduction des Platins aus seinen Lösungen mittelst Zink oder Eisen, oder durch Kochen einer Lösung von Zweifach-Chlorplatin mit kohlensaurem Natron und Traubenzucker. Platinmohr.

Das Platin im feinvertheilten Zustande (Platinmohr) besitzt die Eigenschaft, sehr lebhafte Verbrennungserscheinungen hervorzubringen. Diese Eigenschaft des Platinmohrs kommt in geringerem Grade auch dem Platinschwamm zu, und wir haben bereits Seite 22 gesehen, dass Knallgas durch Platinschwamm explodirt und Wasserstoffgas auf Platinschwamm geleitet, sich entzündet, worauf sich die dort erwähnte

Döbereiner'sche Zündmaschine gründet. Auch das dichte Platin, als Blech oder Draht, im glühenden Zustande, besitzt die Eigenschaft Verbrennungserscheinungen zu bewirken.

Platinschwarz und Platinschwamm bewirken also die Verbrennung des Wasserstoffgases, des Knallgases, die Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure, des Ammoniaks zu Salpetersäure, des Weingeistes zu Essigsäure, dagegen verwandeln sie die Oxyde des Stickstoffs, wenn sie mit Wasserstoff gemengt sind, bei höherer Temperatur in Ammoniak. Bei diesen Wirkungen wird das Platin selbst nicht verändert; Platinschwarz und Platinschwamm verlieren aber mit der Zeit ihre Wirksamkeit. Ersteres erlangt sie wieder, indem man es mit Wasser auswäscht und in gelinder Wärme trocknet; letzterer durch Ausglühen.

Gewerbliche Anwendung. Das Platin wird seines hohen Preises wegen nur selten zu Luxusgegenständen verarbeitet, und ist auch zum Prägen von Münzen, wie in Russland versucht wurde, wieder aufgegeben. Dagegen dient es zur Anfertigung vieler chemischer und technischer Apparate in der Form von Blechen, Drähten, Schmelztiegeln, Retorten, Schalen, Löffeln, Löthrohrspitzen, Zangen, zu grossen Destillirblasen und Abdampfkesseln in den Schwefelsäurefabriken und für Gefässe zur Scheidung des Goldes vom Silber. Man benutzt es ferner zur Herrichtung galvanischer Batterien, zu Glühlampen, zum Ueberziehen von Porzellan, Glas und Steingut und in neuerer Zeit in der Porzellanmalerei. Weitere Anwendung findet es zum Ueberziehen anderer Metalle (Verplatiniren) und zur Darstellung von Legirungen, sowie zum Plombiren der Zähne und zur Anfertigung künstlicher Gebisse.

In der Form von Platinschwamm ist es der wesentlichste Bestandtheil der Döbereiner'schen Zündmaschine.

## Verbindungen des Platins mit Sauerstoff.

Platinoxydul. **Platinoxydul**: PtO. Dunkelviolettes Pulver. Sein Hydrat (PtO, HO) ist schwarz, verliert beim Erwärmen zuerst sein Wasser und zerfällt zuletzt in Platin und Sauerstoff. Mit den Säuren bildet es Salze. Man erhält es als Hydrat durch Zerlegung von Einfach-Chlorplatin mit Kalilauge.

Platinoxyd. **Platinoxyd**: $PtO_2$. Schwarzes Pulver. Als Hydrat ($PtO_2$, 2HO) ist es rostfarben. Mit Säuren bildet es die Platinoxydsalze und vereinigt sich auch mit Basen zu Salzen. Man stellt das Platinoxyd durch gelindes Erwärmen des Hydrats dar, das Hydrat durch Fällung des salpetersauren Platinoxyds mit Kali. Bei stärkerem Erhitzen verliert das Hydrat auch seinen Sauerstoff und hinterlässt metallisches Platin.

## Verbindungen des Platins mit Chlor.

Platinchlorür. **Einfach-Chlorplatin (Platinchlorür)**: PtCl. Dunkelgrünes, in Wasser unlösliches Pulver. Wird erhalten, durch vorsichtiges Erhitzen des Zweifach-Chlorplatins, wobei dieses die Hälfte seines Chlorgehalts verliert und sich in Einfach-Chlorplatin verwandelt.

Platinchlorid. **Zweifach-Chlorplatin (Platinchlorid)**: $PtCl_2$. Das Platinchlorid scheidet sich aus seiner Lösung beim Abdampfen in gelinder Wärme in wasserhaltigen braunrothen Krystallen aus; zur Trockene verdampft bildet es eine dunkelrothbraune, zerfliessliche Masse, welche sich in Wasser mit rothgelber Farbe löst. Es löst sich auch in Wein-

geist und in Aether. Beim vorsichtigen Erwärmen verwandelt es sich in Platinchlorür, in höherer Temperatur zerfällt es in Chlor und Platin.

Man stellt das Zweifach-Chlorplatin durch Auflösen von Platin in Königswasser dar.

Das Zweifach Chlorplatin dient zum Verplatiniren, zum Bronciren oder Färben von Artikeln aus Kupfer oder Kupferlegirungen, zur Darstellung von Platinsalmiak, Platinschwamm, Platin, und ist ausserdem ein sehr empfindliches Erkennungsmittel für Kali und dessen Salze. Gewerbliche Anwendung.

Zweifach-Chlorplatinammonium (Platinsalmiak): $PtCl_2$, $NH_4Cl$. Diese Doppelverbindung von Zweifach-Chlorplatin mit Chlorammonium wird durch Vermischen beider Lösungen als ein schön gelber, krystallinischer Niederschlag erhalten. Beim Glühen hinterlässt es metallisches Platin als schwammartige Masse, den sogenannten Platinschwamm. Platinsalmiak.

Ausser mit Chlorammonium bildet das Zweifach-Chlorplatin auch mit anderen Chlormetallen Doppelverbindungen (Chlorplatindoppelsalze), so namentlich mit Chlorkalium und Chlornatrium. Chlorplatin-Doppelsalze.

Erkannt wird das Platin in seiner Lösung durch ihre Fällbarkeit durch Kali oder Chlorkalium, Ammoniak oder Chlorammonium, die gelbe, krystallinische Niederschläge (Kalium- oder Ammonium-Platinchlorid) bewirken. Erkennung des Platins.

## Legirungen des Platins.

Das Platin bildet mit den meisten Metallen Legirungen. Ein Thl. Platin und $1^1/_2$ bis 2 Thl. Zink geben eine bläulichweisse, sehr harte, leicht schmelzbare Legirung; Eisen und Platin liefern eine sehr harte Verbindung, welche von der Feile kaum angegriffen wird. Die Legirungen von 4 bis 9 Thln. Stahl auf 1 Thl. Platin lassen sich sehr schön poliren und zeichnen sich dadurch aus, dass sie an der Luft nicht anlaufen; 1 Thl. Platin und 67 Thl. Stahl geben eine Legirung zur Darstellung schneidender und scharfkantiger Werkzeuge; 1 Thl. Platin und 200 Thl. Stahl dient zur Fabrikation der Rasirmesser. Eine Legirung aus 7 Thln. Platin, 16 Thln. Kupfer und 1 Thl. Zink oder aus 3 Thln. Platin und 13 Thln. Kupfer ist 16 karätigem Golde ähnlich. Die Legirungen des Platins mit Gold haben eine hellere Farbe als die des Goldes, eine grosse Dichtigkeit und grosse Elasticität. Ein Theil Silber, 8 Thl. Platin und 3 Thl. Gold liefern eine goldähnliche Legirung für Zahnärzte; eine Legirung aus 350 Thln. Kupfer, 165 Thln. Zinn, 20 Thln. Zink, 10 Thln. Arsen und 60 Thln. Platin, Coopers Spiegelmetall. Die in neuester Zeit entdeckten Legirungen von Platin mit Iridium, und mit Iridium und Rhodium werden wir weiter unten kennen lernen. Legirungen des Platins.

## Verplatinirung.

Das Platiniren wird bis jetzt nur selten angewendet und kann auf nassem und auf galvanischem Wege ausgeführt werden. Ein sehr fest haftender Ueberzug soll erhalten werden, wenn man ein Gemenge von 8 Thln. Salmiak und 1 Thl. Platinsalmiak mit 32 bis 40 Thln. Wasser zum Sieden erhitzt und die zu überziehenden blanken Metalle in die Flüssigkeit legt. Verplatinirung.

## Gewinnung des Platins.

Zur Gewinnung des Platins wird der platinhaltige Sand gewaschen, Gewinnung des Platins.

und wenn derselbe Gold enthält, dieses zuerst mit Quecksilber ausgezogen. Die auf mechanischem Wege möglichst gereinigten Erze werden hierauf mit Königswasser behandelt, wobei ein grosser Theil der fremden Metalle zurückbleibt, während das Platin sich löst. Die so erhaltene Platinlösung wird alsdann mit einer Salmiaklösung vermischt, wodurch das Platin grösstentheils als Zweifach-Chlorplatinammonium (Platinsalmiak) niederfällt, welches man mit Wasser auswäscht, trocknet und gelinde glüht. Hierbei entweicht der Salmiak und das Chlor des Chlorplatins, während metallisches Platin als Platinschwamm zurückbleibt. Letzterer wird unter Wasser möglichst fein vertheilt, noch feucht in eisernen Cylindern bei Rothglühhitze zu einem Kuchen zusammengepresst und dieser, bis zum Weissglühen erhitzt, durch Hämmern auf einem Ambos in dichtes Platin verwandelt.

Nach einer anderen Methode werden die Platinerze mit 4 bis 5 Thln. Zink zusammengeschmolzen, die erkaltete Masse gepulvert und mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, wobei das Zink gelöst und Platin als schwarzes Pulver zurückbleibt. In diesem Zustande feiner Vertheilung löst sich das Platin äusserst leicht in Königswasser, aus dessen Lösung, wie eben angeführt, metallisches Platin gewonnen wird.

Chemisch reines Platin. Das käufliche Platin ist fast rein und enthält nur etwas Iridium, wodurch seine Härte vermehrt, seine Geschmeidigkeit aber vermindert wird. Chemisch reines Platin wird erhalten, indem man das käufliche in Königswasser auflöst, die Lösung zur Trockne verdampft, den Rückstand in Wasser löst, die Auflösung zur Fällung der fremden Metalle so lange mit Kalkmilch versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht, diesen durch Filtriren trennt, die abfiltrirte Flüssigkeit mit Salmiaklösung versetzt und den dadurch erhaltenen Niederschlag von Platinsalmiak wie oben angegeben weiter behandelt.

## Iridium. Ir.

Vorkommen. Das Iridium ist ein steter Begleiter des Platins, kommt theils als platinhaltiges Iridium in Krystallen oder Körnern vor, theils ist es als Osmium-Iridium den Platinerzen beigemengt.

Eigenschaften. Das Iridium ist ein graues Pulver, welches von dem Knallgasgebläse geschmolzen zu einer weissen, glänzenden, polirtem Stahl ähnlichen harten und spröden Masse erstarrt. Sein spec. Gewicht ist 21,15. Es ist in allen Säuren, selbst in Königswasser unlöslich. Im feinvertheilten Zustande, auf ähnliche Weise erhalten wie das Platinschwarz, bildet es ein feines schwarzes Pulver, das Iridiumschwarz.

Gewinnung des Iridiums. Gewinnung des Iridiums. Man gewinnt es aus den Platinrückständen, oder aus dem Osmium-Iridium.

Gewerbliche Anwendung. Anwendung findet das Iridium zur Darstellung von Legirungen. Eine Legirung aus 78,7 Thln. Platin und 21,3 Thln. Iridium wird von Königswasser fast nicht angegriffen, ist hart und hämmerbar. Legirungen mit 10 bis 15 Proc. Iridium werden von Säuren weniger angegriffen als Platin, sind strengflüssiger und härter als letzteres, und eignen sich daher besonders zur Anfertigung von Platingeräthschaften. Als Iridiumschwarz ist es die schönste schwarze Farbe auf Porzellan.

### Verbindungen des Iridiums.

Iridiumverbindungen. Mit Sauerstoff bildet das Iridium drei Verbindungen: Iridiumoxydul, $IrO$; Iridiumsesquioxyd, $Ir_2O_3$; Iridiumoxyd, $IrO_2$. Mit Chlor ver-

bindet es sich zu entsprechenden Chlorverbindungen. Ihre Lösungen sind schwarzbraun, oder dunkelpurpurroth.

## Palladium. Pd.

Das Palladium findet sich als steter Begleiter des Platins in den Platinerzen, ausserdem aber auch in einem, in Brasilien vorkommenden Golderz, aus welchem es dargestellt und in den Handel gebracht wird. Vorkommen.

Das Palladium ist ein dem Platin sehr ähnlich sehendes Metall. Sein spec. Gewicht ist 11,8. Im gewöhnlichen Schmidefeuer ist es sehr schwer schmelzbar, leichter in der Flamme des Knallgasgebläses; in der Weissglühhitze ist es schweissbar, und lässt sich zu dünnen Blättchen und zu feinem Draht verarbeiten. Beim Erhitzen an der Luft läuft es stahlblau an, wird aber in stärkerer Hitze wieder metallglänzend. Es löst sich in Salpetersäure, in Königswasser, und wird auch von erhitzter Schwefelsäure angegriffen. Eigenschaften.

Gewinnung des Palladiums. Man gewinnt das Palladium, so wie es in den Handel kommt, aus dem in Brasilien vorkommenden Golderze. Gewinnung des Palladiums.

Anwendung findet das Palladium zur Anfertigung von Messinstrumenten, namentlich für den Seedienst, weil es in schwefelwasserstoffhaltiger Luft nicht anläuft wie Silber; ferner in Form von Draht zum Befestigen der künstlichen Zähne. Ausserdem dient es zur Darstellung von Legirungen. Eine Legirung aus 6 Thln. Palladium, 11 Thln. Silber, 18 Thln. Gold und 13 Thln. Kupfer ist für Zapfenlager in Uhren empfohlen worden, auch soll 1 Thl. Palladium und 100 Thl. Stahl eine für scharfe und schneidende Instrumente geeignete Legirung geben. Gewerbliche Anwendung.

### Verbindungen des Palladiums.

Das Palladium bildet mit Sauerstoff zwei Oxyde: Palladiumoxydul, PdO und Palladiumoxyd, $PdO_2$. Das Palladiumoxydul ist eine schwarze, metallglänzende Masse. Mit Säuren bildet es Salze von braunrother Farbe. Das Palladiumoxyd ist ein schwarzes Pulver. Mit Chlor verbindet es sich zu entsprechenden Chlorverbindungen (Palladiumchlorür, PdCl und Palladiumchlorid, $PdCl_2$), welche sich mit anderen Chlormetallen zu Doppelverbindungen (Chlorpalladium-Doppelsalze) vereinigen. Verbindungen des Palladiums.

Die Lösungen des salpetersauren Palladiumoxyduls, des Palladiumchlorürs und des Einfach-Chlorpalladium-Natriums bieten ein treffliches Mittel zur Entdeckung und Abscheidung des Jods, indem sie aus löslichen Jodmetallen das Jod als schwarzes Jodpalladium fällen.

## Rhodium. Rh.

Das Rhodium findet sich in geringer Menge in den Platinerzen. Es ist dem Platin ähnlich, sehr strengflüssig, dehn- und hämmerbar. Spec. Gewicht 12,1. In Säuren und in Königswasser ist es unlöslich. Rhodium.

Seine Verbindungen bieten kein besonderes Interesse dar, dagegen findet eine Legirung aus 92 Thln. Platin, 5 Thln. Iridium und 3 Thln. Rhodium zur Herstellung chemischer Geräthschaften Anwendung, auch soll es in geringer Menge dem Stahl zugesetzt, die Härte des letzteren erhöhen.

## Ruthenium. Ru.

Ruthenium.

Das Ruthenium findet sich nur in kleiner Menge in den Platinerzen. Es besitzt ein spec. Gewicht von 11,4 und ist dem Iridium sehr ähnlich.

## Osmium. Os.

Osmium.

Das Osmium ist ein steter Begleiter des Platins und kommt namentlich auch als Osmium-Iridium vor. Es bildet grauschwarze, metallisch glänzende Blättchen oder eine eisenschwarze Masse, ist unschmelzbar und verbrennt an der Luft, erhitzt zu flüchtiger Osmiumsäure. Das spec. Gewicht des Osmiums beträgt 21,4. Von Salpetersäure und Königswasser wird es aufgelöst.

Man gewinnt es aus den Platinrückständen, oder aus dem Osmium-Iridium bei der Gewinnung des Iridiums.

# Berichtigungen.

---

Seite 20 Zeile 22 v. oben, lies: Das Natrium entzieht schon bei gewöhnlicher Temperatur dem Wasser den Sauerstoff, macht den Wasserstoff frei, und tritt an dessen Stelle. Statt: dem Wasser den Wasserstoff u. s. w.
" 24 " 18 v. oben, lies: 773mal, statt: 770mal.
" 93 " 30 v. oben, lies: beschränktem, statt: schränktem.
" 110 " 4 v. unten, lies: Oelbildendes Gas, statt: Oelbildendes.
" 123 " 10 v. unten, lies: Perle, statt: Farbe.
" 146 " 14 v. oben, lies: Chlorkalium, statt: Chlorcalcium.
" 188 " 7 v. oben, lies: Beinglases, statt: Bierglases.
" 195 " 8 v. unten, lies: borsaure, statt: borsaures.
" 199 " 24 v. oben, lies: Charmotte — statt: Chamotte —.
" 200 " 2 v. unten, lies: Glas, statt: Gas.
" 226 " 3 v. oben, lies: zusammenschweissen, statt: zsammenschweissen.
" 229 " 10 v. oben, lies: Email, statt: Emeil.
" 236 " 1 u. 3 v. oben, lies: Adouciren, statt: Adruciren.
" 237 " 7 v. unten, lies: Brücke, statt: Brüche.
" 243 " 11 v. unten, lies: $NH_4O,2CrO_3$, statt: $2Cr_4O_3$.
" 245 " 8 v. oben, lies: Fällungs — statt: Füllungs —.
" 248 " 16 v. oben, lies: unlöslich, statt: auslöslich.
" 251 " 27 v. oben, lies: entstandene, statt: entstandee.
" 266 " 4 v. oben, lies: entweichende schweflige Säure. statt: entweichende Säure.
" 302 " 5 v. oben, lies: findet, statt: finder.

---











